

2

学位申請論文
 κ -ET 塩とアンダードープ高温超伝導体：
モット絶縁体近傍金属の諸性質

一宮 尚志

1998年12月

Abstract

モット絶縁体近傍の金属である κ -ET 塩超伝導体とアンダードープ高温超伝導体の物理的性質について議論する。まず κ -ET 塩について、超伝導ギャップの対称性を調べるために核磁気緩和率を計算し、実験と比較した。その結果、超伝導ギャップの対称性はs波ではなくてd波であることを示した。また、電気抵抗のデータを核磁気緩和率と比較して、スピン揺らぎの理論によって電気抵抗の温度依存性が説明出来ることを示し、 κ -ET 塩においても高温超伝導体と同様、スピン揺らぎの理論で定性的な記述が出来ることがわかった

また、アンダードープ高温超伝導体については、この物質に見られる擬ギャップ現象に対する理論として、“preformed pair”の理論を用い、実験の説明を試みた。その結果、定性的にかなり良く実験結果を説明できることが分かった。しかしその一方、フェルミ面の上で電子スペクトルに準粒子のピークが残るという実験とのずれも見られた。この実験との不一致の原因については、今後理論、実験双方からさらに研究する必要がある。

目次

1	序	3
1.1	有機超伝導体と銅酸化物高温超伝導体- 2 種類の Mott 転移 近傍金属	3
1.2	κ -ET 塩の構造と物性	5
1.3	高温超伝導体の擬ギャップ状態	6
1.4	本論文の構成	9
2	κ-ET 塩の核磁気緩和率	11
2.1	κ -ET 塩	11
2.2	自由電子モデルによる核磁気緩和率	12
2.2.1	準粒子の減衰率	12
2.2.2	核磁気緩和率の温度変化	15
2.3	tight-binding 近似の dispersion を用いた計算	18
2.3.1	tight-binding モデルによる準粒子の減衰と核磁気 緩和率	18
2.3.2	反強磁性スピンゆらぎの効果	21
2.4	実験との比較、考察	22
2.5	まとめ	23
3	有機超伝導体のスピンゆらぎと電気抵抗	27
3.1	はじめに— κ -ET 塩は“単純な”フェルミ流体か?	27
3.2	核磁気緩和率と電気抵抗の関係	28
3.3	実験との比較	30
3.4	まとめ	31
4	擬ギャップ状態の強結合理論	32
4.1	擬ギャップ状態の理論	32
4.2	モデルと方法	33

4.3	結果	35
4.3.1	電子の dispersion を $\epsilon_k = -t(\cos k_x + \cos k_y)$ とした場合	35
4.3.2	電子の dispersion を $\epsilon_k + \Sigma(k, \omega = 0) = -t(\cos k_x + \cos k_y)$ とした場合	37
4.4	実験との比較、考察	39
4.4.1	異常な振る舞いの起源	39
4.4.2	実験との比較	41
4.4.3	準粒子の dispersion に関して	43
4.4.4	他の論文との比較	43
4.5	まとめ	45
5	まとめと展望	46
5.1	κ 型有機超伝導体についてのまとめと展望	46
5.2	アンダードープ高温超伝導体の擬ギャップ状態についてのまとめと展望	47
5.3	モット絶縁相近傍金属の理解に向けて	48
6	謝辞	49

Chapter 1

序

1.1 有機超伝導体と銅酸化物高温超伝導体- 2 種類 の Mott 転移近傍金属

銅酸化物高温超伝導体は、Bednorz らによる発見 [1] 以降、その高い超伝導転移温度と共に、従来の Fermi 流体論の枠組みでは一見説明不可能に見える様々な特異な物性を見せ、理論家の興味を引き付けてきた。一方、有機超伝導体は、超伝導転移温度こそ 10K 前後と低いものの、特に日本で活発な合成と実験が行われてきた物質である。中でも κ -BEDT-TTF 塩（以下、 κ -ET 塩と略す）は、圧力やアニオンの置換により、反強磁性絶縁体から超伝導体までさまざまな物性を見せ、特に注目を集めている [2]。これら二種類の物質は、構成物質や結晶構造こそ全く異なるが、擬 2 次元 Mott 絶縁体近傍にある超伝導体という共通の特質を持っている。

しかし、真に注目すべきなのは、これら 2 つの物質がともに Mott 絶縁体近傍にあるにも関わらず、その Mott 絶縁体への近づき方は全く異なる、ということである。

もっとも単純な（そして、それを完全に解くことはもっとも困難な）Mott 絶縁体を導くモデルとして、ハバードモデルを考えてみよう。ハバードモデルのハミルトニアンは、

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_i c_{i,\uparrow}^\dagger c_{i,\downarrow}^\dagger c_{i,\downarrow} c_{i,\uparrow} \quad (1.1)$$

と表される。ここで、 t_{ij} はサイト i とサイト j との間の電子の transfer integral、 U は on-site 電子間のクーロン斥力から来るエネルギーで正である。ここで、電子がハーフフィルドであり、各サイトに一つずつ電子が

あるとしてみよう。この場合、 U が t_{ij} に比べて非常に小さければ、電子は運動することによってエネルギーを下げることができ、物質は金属になる。一方、 U がもし非常に大きければ、電子2つが同一サイトに来るとエネルギー的に損であるから、電子は各サイトに一つづつとどまることになる。すると電子は動くことができないので、物質はモット絶縁体となる。

ここで問題なのは、絶対零度でハバード模型でモット絶縁体から金属への転移を考える際、変化させられるパラメータが2つあるということである。一つは上に述べたように U を変化させることであるが、もう一つ、電子の数をハーフフィールドから変化させることによって絶縁体から金属へ相転移させることが可能である。

このような、2つのモット絶縁体-金属転移を、実験と照らし合わせた時、 κ -BEDT-TTF 塩超伝導体と、銅酸化物高温超伝導体は、各々別々の方法でモット絶縁体から金属に転移していることが分る。後に詳しく述べるが、 κ -ET 塩の場合、伝導面内はハーフフィールドであり、圧力、アニオンの置換、あるいは水素を重水素に置換することなどによってバンド幅を変え、その結果相対的に U が変化して、モット絶縁体から超伝導への転移を起こすことが可能である。一方、銅酸化物高温超伝導体の場合は、バンド幅ではなくて、伝導層内の電子数を変えることによってモット絶縁体から金属への転移を実現している。

こうして考えた場合、 κ 型有機超伝導体と高温超伝導体は、モット転移近傍の超伝導体としてともに理論的に非常に興味深いものである。モット絶縁体-金属相転移については、数十年に渡り長い議論があり、いまだに決着がつかないでいる [3]。実際に厳密解が与えられた無限次元の場合と一次元の場合を除き、その転移点近傍での振る舞いは全く分かってはいない。例えば、バンド幅を変えた場合と電子数を変えた場合の金属-モット絶縁体転移の違いなどは、非常に興味深い問題と言えよう。

本研究の目的は、 κ 型有機超伝導体および銅酸化物高温超伝導体の物性を調べ、モット絶縁体近傍の超伝導体の物理の理解を深めることである。無論、モット絶縁体近傍の物理を完全に描くことは困難であり、現在のところ、一つ一つの物理現象に対して丹念に調べていくしかない。そこで本論文では、その中から κ -型有機超伝導体のギャップ対称性と電気抵抗の温度変化、アンダードープ高温超伝導体の擬ギャップ状態を取り上げ、議論する。

以下、 κ -型有機超伝導体およびアンダードープ高温超伝導体の擬ギャップについて簡単に概説する。

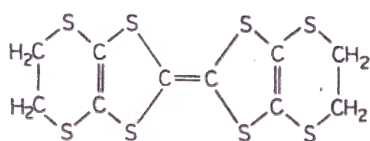


Figure 1.1: ET 分子 (文献 6 より)

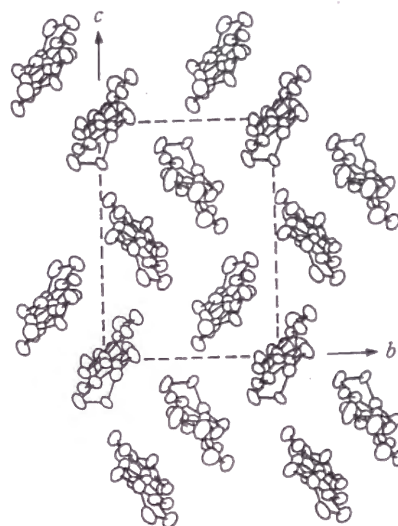


Figure 1.2: κ -ET 塩の結晶構造 (文献 6 より)

1.2 κ -ET 塩の構造と物性

ET(bis-ethylenedithio-tetrathiafulvalene) 塩は図 1.1 に示すように、5 員環と 6 員環を組み合わせた物質が 2 つ対になったような構造を持つ物質である。これとアニオンを組み合わせることにより、様々な有機金属を造ることが出来るが、できた有機金属は基本的に 2 次的であり、ET 塩からなる導電層と、アニオンからなる絶縁層を積み重ねたような構造を取る。2 次元面内での ET 分子の配列は様々であるが、本論文で議論する κ 型の場合、図 1.2 のような形になっている。また電子数は、アニオン層から一分子あたり 0.5 個の電子がドーピングされている。

しかし重要なことは、この κ 型 ET 塩においては、分子 2 つが dimer を形成し、事実上ハーフフィールドになっているということである。これは、最初バンド計算によって指摘され [4]、後に木野らによる Hartree-Fock 平均場近似計算でも指摘されたことである [5]。その結果、電子密度は 1 dimer 当たり一つとなり、モット絶縁体になる条件を満たす。実際、 κ 型 ET 塩のうちの一つである κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl は低温で反強磁性絶縁体となる。

この物質についての物性は様々なものがあるが、それに関しては幾つか review があるのでそちらに譲り [2, 6, 7]、ここでは本論文に関係のあることとして、核磁気緩和率、電気抵抗、超伝導ギャップの対称性について

てのみ述べておこう。

電気抵抗 κ -ET 塩有機超伝導体は超伝導転移温度以上ではほぼ温度の二乗に比例する電気抵抗を持つ。ただし、50K 前後で急激に電気抵抗が上昇し、100K 前後で電気抵抗は極大となり、それ以上の温度では温度が上がるにしたがって電気抵抗が減少する、絶縁体的な振る舞いになる [8]

核磁気緩和率 非超伝導状態での核磁気緩和率は、高温から温度を下げていくに従って増大し、50K 近傍で極大を取る。しかしそれ以降は、温度の低下とともに核磁気緩和率は小さくなっていく [9]。ただし、反強磁性絶縁体になる $(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ では、核磁気緩和率は反強磁性転移が起きるまで大きくなり続ける。注目すべきことは、反強磁性転移を起こす物質と、超伝導を起こす物質の間では、50K 以上ではほとんど核磁気緩和率に違いがないことである。

超伝導ギャップの対称性 超伝導ギャップの対称性については、以前から議論が分かれていた。その主たる原因は、もっとも有力な測定手段である核磁気緩和率が、vortex の運動による影響を受け、原子核スピンのみから来る寄与を調べることが困難であったからである。しかし近年、磁場を伝導面に対してほぼ完全に平行に加えることにより、いくつかのグループが測定に成功している [10, 11, 12]。

この論文の前半では、これらの現象について理論的考察を試みる。まず超伝導ギャップの対称性に関して、核磁気緩和率を理論的に計算し、実験と比較することによって、核磁気緩和率が d 波の対称性を持つこと、そして反強磁性スピン揺らぎがフェルミ面のネスティングなどでは取り扱うことが出来ず、局在電子の描像に近いものであることを述べる。さらに電気抵抗に関しては、スピン揺らぎによる電気抵抗を計算し、実験と定性的一致を見ることを示す。

1.3 高温超伝導体の擬ギャップ状態

高温超伝導体に関しては、実験、理論共に多く、とてもここで review できる程度の量ではない。従ってここでは、アンダードープ高温超伝導体と言われる物質で見られる、擬ギャップ現象に話を限定して内容をまとめておく。

擬ギャップと呼ばれる現象が最初に報告されたのは核磁気緩和率の測定である [13]。その後、Knight Shift 等にも異常が見られたが、直接電荷のギャップを見ることが出来なかったため、この現象はスピンの励起にギャップが開くという意味で「スピンギャップ」と呼ばれてきた。しかしながらこの状況が変化したのが角度分解光電子分光 (ARPES) による測定である [14]。その結果、電荷の励起そのものにギャップ的な構造が現れる、ということが判明した。

もしこのようなことが起っているなら、それはこの物質においてはフェルミ流体論が破綻していることになる。これは理論の立場からは非常に興味深く、また挑戦しがいのある問題であり、様々な角度から研究され続けている。

現在のところ、擬ギャップ状態については以下のようなことが言われている。

- 擬ギャップは超伝導転移温度 T よりも高い温度 T^* より開きはじめる。
- 擬ギャップの開く温度 T^* と、絶対 0 度でのエネルギーギャップ Δ_0 との間には比例関係が存在する [15]
- 擬ギャップはまず $k = (\pi, 0)$ のところから開きはじめ、低温に行くにしたがってギャップが開く領域が大きくなる。そして T_c で完全にフェルミ面全体にギャップが開く。

この現象を説明するために幾つかの理論が提唱されている。代表的なものとしては、RVB 理論に基づく理論、スピン揺らぎによるものとする理論、そして超伝導の前駆現象として “preformed pair” が形成されることによって起るという理論などがある。本論文では、最近有力となりつつある “preformed pair” の理論に基づいて Green 関数の温度依存性を調べ、解析を行う。以下、“preformed pair” の理論について簡単に概説する。

もともこの理論の発端は、高温超伝導とは関係なく、むしろ He についての話であった。フェルミ粒子間に引力が僅かでも働けば、低温で電子が超伝導状態を起こすことを示したのが通常の超伝導の BCS 理論であるが、逆に引力が強い極限というのはあまり注意を払われて来なかった。しかしながら、引力が強ければ、フェルミオンはかなり高温から対を作るはずであり、その対はボゾンとして振る舞うことが期待される。この場合、そのようなボゾンがボーズ凝縮を起こすことにより相転移を起こすことが考えられる。このことを最初に指摘したのは Leggett であった [16] が、最初に数式でそれをしめしたのは Nozières らである [17]。彼ら

は希薄電子ガスにおいて、引力によって生まれるボゾンの為実質的な電子数が減り、その結果超伝導転移温度が下がると考えて超伝導転移温度を計算し、強結合極限で正しい結果を得た。この方法で高温超伝導体の転移温度を計算した論文としては、小池上らの論文 [23] や小林らの論文 [24] 等がある。

以後、“preformed pair” の理論は引力自由電子モデル、もしくは引力ハバード模型の相図を描く、という方向で進行する。Nozières らの計算をさらに進めたものとしては Haussman による計算 [18, 19] がある。Haussman は self-consistent T-matrix 近似を用いて数値的に超伝導転移温度を計算し、強結合と弱結合の間の領域での超伝導転移温度の変化を、Nozières らのものより改善した。

注意すべきことは、これらの結果が強結合領域で正しいという結果は、すべて希薄電子ガスモデルで得られたものであり、ハバード模型のような格子系や、電子数密度が高い状態での計算では確認されていないということである。実際、Nozières の計算法では、強結合極限では転移温度は結合の強さ U に依らなくなるが、引力ハバード模型では $1/U$ に比例することが予想されている。また self-consistent T-matrix の場合は、引力が強い極限では調べられていない。以上のように、Nozières の議論や self-consistent T-matrix 近似はいくつか問題を抱えているが、後に述べるように、これらの理論は格子系でもよく使われている。

一方、格子系に限った理論としては、まず引力ハバード模型をカノニカル変換で斥力ハバード模型にマッピングして相図を調べた理論がある。[20]。これによって得られた相図によれば、引力が弱いところでは低温で金属から超伝導体への転移があるが、引力が強くなると粒子対ができて位相がそろわず、超伝導にならない “incoherent pairing state” が超伝導とフェルミ流体との間に存在するようになる。またこの際、超伝導転移温度は、 U が大きくなるにつれて $1/U$ に比例して低下し、定性的には良い結果を与えているように思われる。

また、電子対の位相のゆらぎを考えて転移温度の計算をした理論 [21, 22] があるが、弱結合領域での結果がそれほど良くなかったり、あるいは 2次元系に特有の Kosterlitz-Thouless 転移を用いた議論であり、これらの結果を直接高温超伝導体に適用するのは問題が多い。しかしながら、位相のゆらぎを用いて高温超伝導体の擬ギャップを説明しようという研究も幾つかなされている。例えば、Emery らは位相のゆらぎにより超伝導転移温度が下がるという理論を展開している [25]

以上は全て超伝導転移温度、あるいは相図についての議論であった。一方、電子のスペクトル、帯磁率などの物理量の計算では、self-consistent T-

matrix 近似か、量子モンテカルロなどの数値計算、および boson-fermion モデルによるもの等がある。

まず self-consistent T-matrix の議論は、現在もっとも広く行われている方法であるが、この方法による解析の結果は人により大きく異なっている。例えば、一番最初にこの方法で電子のスペクトルを解析した Micnas らの論文 [26] では、 $\omega = 0$ で $-\text{Im}\Sigma(k, \omega)$ が極小となり、擬ギャップの構造が現れない。また、最近もこのような結果を支持する論文が出ている [27]。その一方、Levin らのグループはいくつかの論文で、擬ギャップ状態が出たと報告している [28, 29, 30, 31, 32]。また Engelbrecht らは d 波の引力を用いて擬ギャップ状態を示すことができたと報告している [33]。このように self-consistent T-matrix 近似による結果は一致しておらず、十分に注意して吟味する必要がある。

self-consistent T-matrix 以外の方法では、Singer らが量子モンテカルロによる数値計算で擬ギャップ状態が起きることを示している [34, 35]。また、ボゾンとフェルミオンが共存していることを仮定し、物理量を説明しようとする試みも多く行われている [36, 37]。

以上のように、preformed pair についての研究は、基礎となる理論の点でも、実験との対応を調べるという点においても完成した理論というものは未だ無く、多くの研究者によって研究が進められているところである。

本論文の後半では、preformed pair の理論と実験との対応に重点を置き、preformed pair によって超伝導の擬ギャップ状態を説明することを試みる。過去になされた計算は、low density あるいは電子ガスでの計算のみであり、高温超伝導体のようなハーフフィールド近傍にある格子系に対してその結果を適用できるかどうかは不明である。そこで本論文では電子数をよりアンダードープ高温超伝導体に近いハーフフィールドにとることとし、またアンダードープ高温超伝導体のフェルミ面を再現するようにエネルギーバンドを取った。そして、もっとも広く preformed pair の解析に用いられている self-consistent T-matrix 理論を用い、より高温超伝導体の電子状態に近い電子状態になるように条件をとって実験との比較を行う。

1.4 本論文の構成

本論文では、前半で κ -ET 塩を、後半で高温超伝導体の擬ギャップ状態の理論を取り扱う。次章および第三章では、 κ 型有機超伝導体を取り上

げ、次章で超伝導状態における核磁気緩和率の研究を、第三章で常伝導状態における核磁気緩和率と電気抵抗の関係を調べる。第四章では高温超伝導体の擬ギャップ状態について、“preformed pair”の理論に基づいて実験との比較を行う。最後に、全体のまとめと、今後の課題について議論を行う。

Chapter 2

κ -ET 塩の核磁気緩和率

2.1 κ -ET 塩

κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ (κ -(ET)₂Cu(NCS)₂とも書く)に代表される κ 型ET塩は、有機超伝導体の中ではもっとも高い超伝導転移温度(10 K前後)を持つことで知られている。以下にこの物質の構造を簡単にまとめておく。 κ -ET塩の結晶構造は、導電層であるBEDT-TTF塩層と絶縁層(κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂の場合はCu(NCS)₂層)が交互に重なった層状構造をとっている。これは、銅酸化物高温超伝導体と同じく、2次元的なフェルミ面を持つことを示唆している。実際、バンド計算では2次元的なフェルミ面が得られており[38, 4]、これはド・ハース・ファン・アルフェン効果による結果ともよく一致している。ただし具体的なフェルミ面の形は、高温超伝導体のフェルミ面とかなり異なっている。 κ -ET塩のフェルミ面は、擬1次元的なフェルミ面と、2次元的なフェルミ面の二つからなっており、銅酸化物高温超伝導体に見られるような、 $k = (\pi, \pi)$ の反強磁性的なネスティングはない。また、伝導電子数は1BEDT-TTFあたり1/2個であるが、 κ 型の結晶構造では2つのBEDT-TTF分子がdimerを構成するため、1 dimerあたり1電子と、ハーフフィールドになる。その結果、電子間斥力がバンド幅に比べて大きければモット絶縁体になることが期待されるが、事実 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Clでは低温で反強磁性モット絶縁体となり、dimer近似がかなり良い近似であることを示唆している。

このように、 κ -ET塩はモット転移近傍にある2次元性の強い強相関電子系であり、この点で銅酸化物高温超伝導体と類似している。しかしながら、物性は大きく異なる。例えば低温での電気抵抗を見ると、高温

超伝導体が温度に比例する温度依存性を示すのに対し、 κ -ET 塩では温度の二乗に比例している。また先に述べたように、フェルミ面の形状はネスティングが小さく、一見反強磁性スピン揺らぎは強くないようにも思われる。

このような系の超伝導が、銅酸化物高温超伝導体の超伝導と同様のメカニズムで起っているのかというのは非常に興味深い問題である。

本論文では、まず κ -ET 塩の核磁気緩和率について計算する。核磁気緩和率は、超伝導体のエネルギーギャップの対称性を調べるもっとも有効な方法の一つであり、超伝導のメカニズムが通常の BCS 超伝導体に見られるフォノンによるものか、それとも高温超伝導体に見られる電子相関によるものか、という問題に重要な情報を与えるものである。このような計算は、かつて長谷川、福山らによって行われたものがあるが [39, 40]、彼らの論文では電子間相互作用の効果が考慮されていなかった。そこで本論文では、まず電子相関の効果を準粒子の減衰という形で取り入れ、d 波および s 波のエネルギーギャップの形を仮定して、核磁気緩和率の温度変化を調べた。また、反強磁性スピン揺らぎの効果を採り入れるため、RPA を用いて反強磁性スピン揺らぎの効果による核磁気緩和率の変化を調べた。その結果、エネルギーギャップの形を d 波と仮定すると実験とかなり良い一致をすることが分ったが、超伝導転移温度近傍で実験と理論の間にずれが生じることも分った。おそらくこれは RPA による反強磁性スピン揺らぎの効果を過小評価しているためと考えられる。

2.2 自由電子モデルによる核磁気緩和率

2.2.1 準粒子の減衰率

まずは自由電子ガスの分散を用いて核磁気緩和率を計算してみる。 κ 型高温超伝導体は自由電子ガスとはかなり異なるフェルミ面を持っているが、 β 型 BEDT-TTF 塩のような超伝導体は楕円形のフェルミ面を持っており、自由電子モデルがよい近似になっていると思われる。まず、正常グリーン関数 $G(\mathbf{k}, \omega)$ および異常グリーン関数 $F(\mathbf{k}, \omega)$ は、準粒子の減衰を考慮すると以下の式で与えられる。

$$G(\mathbf{k}, \epsilon) = \frac{\epsilon + i\gamma_{\mathbf{k}} + \epsilon_{\mathbf{k}}}{(\epsilon + i\gamma_{\mathbf{k}})^2 - E_{\mathbf{k}}^2}, \quad (2.1)$$

$$F(\mathbf{k}, \epsilon) = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{(\epsilon + i\gamma_{\mathbf{k}})^2 - E_{\mathbf{k}}^2} \quad (2.2)$$

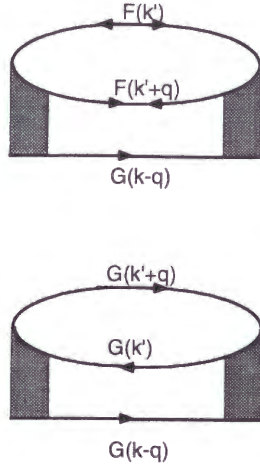


Figure 2.1: 二次摂動の Feynman Diagram

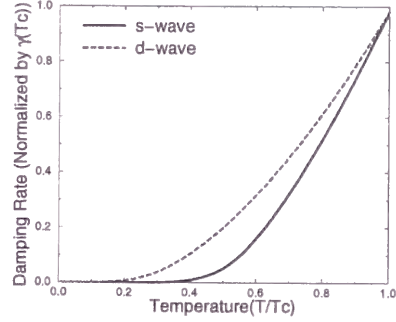


Figure 2.2: 準粒子の減衰率の温度変化。円形のフェルミ面、ギャップの温度依存性を式 (2.3) で仮定した場合

ここで γ_k は準粒子の減衰率、 Δ_k は超伝導のギャップパラメータ、 ϵ_k は超伝導になる前の準粒子の Energy の dispersion、 $E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2}$ は超伝導状態での準粒子の dispersion である。ここで Δ_k の正確な形と温度依存性が問題となるが、これは次のように仮定することにする。

$$\Delta_k = \begin{cases} \Delta_0 \sqrt{1 - T/T_C} & \text{s wave} \\ \Delta_0 \sqrt{1 - T/T_C} (\cos ak_x - \cos ak_y) & \text{d wave} . \end{cases} \quad (2.3)$$

ここで a は格子定数である。この式は BCS 理論ではかなりよい近似である。また ϵ_k については、

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) - \mu \quad (2.4)$$

とおくことにする。先に述べたように、このような電子の dispersion は特に β 型の有機超伝導体に対して良い近似となっている。以下では、 $\hbar = 1$ とおき、 \hbar を省略する。またフェルミ波数 k_F は $k_F = \frac{1}{\sqrt{\pi}a}$ となる。

準粒子の減衰を与える自己エネルギーは、図 2.1 に示す二次摂動によって以下のように与えられる。

$$\Sigma_k(\epsilon_n) = U^2 T \sum_{\epsilon_{n'}, q} G_{k-q}(\epsilon_{n'}) \chi_q^0(\epsilon_n - \epsilon_{n'}), \quad (2.5)$$

$$\chi_q^0(\epsilon_n - \epsilon_{n'}) = -T \sum_{\epsilon_m, k'} \{G_{k'}(\epsilon_m) \overline{G_{k'+q}(\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_{n'})} - F_{k'}(\epsilon_m) \overline{F_{k'+q}(\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_{n'})}\}. \quad (2.6)$$

ここで $\epsilon_n = (2n+1)i\pi T$ である。より高次の項を取り入れるには、 U の代わりに vertex を使えばよい [41]。解析接続により、 ϵ についての和を実軸状での ϵ 積分に直すと、

$$\begin{aligned} \Sigma_k(\epsilon) = & -U^2 \sum_q \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon'}{2\pi} \left[\coth \frac{\epsilon' - \epsilon}{2T} G_{k-q}^R(\epsilon') \text{Im} \chi_q^{0R}(\epsilon - \epsilon') \right. \\ & \left. - \tanh \frac{\epsilon'}{2T} \text{Im} G_{k'+q}^R(\epsilon') \chi_q^{0R}(\epsilon - \epsilon') \right], \quad (2.7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_q^{0R}(x) = & -\sum_{k'} \int_{-\infty}^{\infty} d\nu \tanh \frac{x}{2T} \{G_{k'+q}^R(x+\nu) \text{Im} G_{k'}^R(x) - F_{k'+q}^R(x+\nu) \text{Im} F_{k'}^R(x)\} \\ & \times \tanh \frac{x+\nu}{2T} \{G_{k'}^A(x) \text{Im} G_{k'+q}^R(x+\nu) - F_{k'}^A(x) \text{Im} F_{k'+q}^R(x+\nu)\} \quad (2.8) \end{aligned}$$

を得る。よって自己エネルギーの虚部は、

$$\begin{aligned} \text{Im} \Sigma_k(\epsilon) = & U^2 \sum_{k', q} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon'}{2\pi} \frac{x}{2\pi} \left[\coth \frac{\epsilon' - \epsilon}{2T} - \tanh \frac{\epsilon'}{2T} \right] \text{Im} G_k^R(\epsilon') \\ & \times \left[\tanh \frac{x}{2T} - \tanh \frac{x + \epsilon - \epsilon'}{2T} \right] \\ & \times [\text{Im} G_{k'}^R(x) \text{Im} G_{k'+q}^R(x + \epsilon - \epsilon') - \text{Im} F_{k'}^R(x) \text{Im} F_{k'+q}^R(x + \epsilon - \epsilon')]. \quad (2.9) \end{aligned}$$

となる。

ここで幾つか近似を行おう。まず、準粒子の寿命は十分長いと仮定し、 $\gamma_k \ll \epsilon_k$ とする。さらに、 $\text{Im} \Sigma(k, \epsilon)$ の ϵ 依存性は小さいと仮定する。これにより、 $\text{Im} G(k, \epsilon)$ は δ -関数で近似でき、自己エネルギーの虚部は、

$$\begin{aligned} \text{Im} \Sigma_k(0) = & -\frac{\pi}{2} \sum_{k', q} \cosh^{-1} \frac{E_{k'}}{2T} \cosh^{-1} \frac{E_{k'+q}}{2T} \cosh^{-1} \frac{E_{k-q}}{2T} \left(1 - \frac{\Delta_{k'} \Delta_{k'+q}}{E_{k'} E_{k'+q}} \right) \\ & \times [\delta(E_{k'} - E_{k'+q} - E_{k-q}) + \delta(E_{k'} + E_{k'+q} - E_{k-q}) + \delta(E_{k'} - E_{k'+q} + E_{k-q})]. \quad (2.10) \end{aligned}$$

与えられることになる。最後に、自己エネルギーの波数および温度依存性に関して、separable な形になっており、 $\text{Im} \Sigma_k(0) = a_k F(T)$ という

形で書けると仮定する。その結果、最終的に次の式を得る。

$$\begin{aligned}
F(T) = & \frac{1}{\sum_k a_k} U^2 [N(0)]^3 \pi \int_0^\infty dE_{k'} dE_{k'+q} \left[\cosh^{-1} \frac{E_{k'}}{2T} \cosh^{-1} \frac{E_{k'} - E_{k'+q}}{2T} \cosh^{-1} \frac{E_{k'-q}}{2T} \right. \\
& \times N_s(E_{k'}) N_s(E_{k'+q}) N_s(E_{k'} - E_{k'+q}) + \cosh^{-1} \frac{E_{k'}}{2T} \cosh^{-1} \frac{E_{k'+q}}{2T} \cosh^{-1} \frac{E_{k'} + E_{k'+q}}{2T} \\
& \left. \times \frac{1}{2} N_s(E_{k'}) N_s(E_{k'+q}) N_s(E_{k'} + E_{k'+q}) \right] \times C(E_{k'}, E_{k'+q}) \quad (2.11)
\end{aligned}$$

ここで、 N_s は超伝導状態密度であり、

$$N_s(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \sum_k \text{Im} G_k^R(\epsilon) = \left\langle \text{Re} \frac{\epsilon + i\gamma_k}{\sqrt{(\epsilon + i\gamma_k)^2 - \Delta_k^2}} \right\rangle_{\text{F.S.}} \quad (2.12)$$

であたえられる。ただしここで $\langle \dots \rangle_{\text{F.S.}}$ は Fermi 面上での平均を表す。また $C(E_{k'}, E_{k'+q})$ は、

$$C(E_{k'}, E_{k'+q}) = \begin{cases} 1 - \frac{\Delta^2}{E_{k'} E_{k'+q}} & \text{for s wave} \\ 1 & \text{for d wave.} \end{cases} \quad (2.13)$$

である。

これによって計算された準粒子の温度依存性を図 2.2 に示す。s 波の対称性を仮定した場合は低温で指数関数的に γ_k が小さくなり、準粒子の寿命が伸びているのに対し、d 波の場合は低温で温度の 5 乗に比例しており、s 波の場合に比べて寿命が短くなっている。一方高温では通常のフェルミ液体同様、減衰率は温度の二乗に比例する。この結果は、かつて藤本が高温超伝導体に対しておこなった計算と定性的に一致している [42]。

2.2.2 核磁気緩和率の温度変化

前説の結果を元に核磁気緩和率の温度変化を計算する。核磁気緩和率は以下の式で与えられる。

$$\left(\frac{T_{1S}^{-1}}{T_{1N}^{-1}} \right) = \int_0^\infty d\epsilon \frac{1}{\cosh^2 \frac{\epsilon}{2T}} \sum_{k, k'} [\text{Im} G_k(\epsilon) \text{Im} G_{k'}(\epsilon) + \text{Im} F_k(\epsilon) \text{Im} F_{k'}(\epsilon)]. \quad (2.14)$$

ここで T_{1S}^{-1} は超伝導状態における核磁気緩和率、 T_{1N}^{-1} は常伝導状態の核磁気緩和率であり、通常 T_{1N}^{-1} は温度に比例する。波数についての和を積分に変更して、以下の式を得る。

$$\left(\frac{T_{1S}}{T_{1N}} \right) = \int_0^\infty d\epsilon \frac{1}{\cosh^2 \frac{\epsilon}{2T}} [N_s^2(\epsilon) + M^2(\epsilon)]. \quad (2.15)$$

ここで $M(\epsilon)$ は

$$M(\epsilon) = \left\langle \text{Re} \frac{\Delta_k}{\sqrt{(\epsilon + i\gamma_k)^2 - \Delta_k^2}} \right\rangle_{\text{F.S.}} \quad (2.16)$$

である。

この式に基づいて核磁気緩和率を計算した結果を以下図 2.3 より図 2.6 に示す。ここで、パラメータは超伝導転移温度における準粒子の減衰率 $\gamma(T = T_c)$ および絶対零度での超伝導ギャップの大きさ Δ_0 である。まず図 2.3 および 2.4 は、 $\gamma(T = T_c)$ とおき、 Δ_0 を様々に変えた場合の核磁気緩和率の温度変化を、s 波と d 波の場合について調べたものである。 $\Delta_0/T_c = 1.4$ としたとき、s 波超伝導体に見られる核磁気緩和率のコヒーレントピークは押さえられ、電子相関が無い場合よりも低温でこぶをつくる形になる。また、d 波の場合、電子相関による準粒子の減衰を無視すれば小さなコヒーレントピークが現れると言われているが、そのようなピークは完全に消失してしまう。

一方、 $\gamma(T = T_c)$ を変化させたときの様子を調べたものが図 2.5、2.6 である。図 2.5 で s 波の場合を見てみると、準粒子の減衰が強くなるに従い、コヒーレントピークは減衰が強くなるに連れて小さくなるが、やはりこぶ状の形が名残として残ることが分る。一方、d 波の場合はやはりコヒーレントピークは見えない。

一方、 T_c 近傍での核磁気緩和率の振る舞いは、強い減衰のある場合ではほぼ温度に比例しているように見える。これは通常のフェルミ流体に見られる振る舞いである。このことは定性的には以下のようなことであると思われる。すなわち、準粒子の減衰が入ることによって、本来あるはずのエネルギーギャップがぼやけ、エネルギーバンドの **singularity** が弱まるために、通常のフェルミ流体的な温度依存性を示すのである。

しかしながら、後に述べるように、このような振る舞いは実験ではみられない。一方、電気抵抗のデータを見ると [43]、準粒子の減衰は T_c では温度と同程度であり、本計算結果では温度に比例する核磁気緩和率が見られるはずである。このような食い違いの原因としては、式 (2.3) が正しくないという可能性、反強磁性スピンゆらぎを取り込む必要がある可能性などが考えられる。前者に関しては、より急激にエネルギーギャップが開けば、より強い **singularity** が状態密度に現れ、通常のフェルミ流体的な温度依存性は見えにくくなると期待される。後者に関して言えば、超伝導転移を起こした後は電子が **singlet** を作るため反強磁性スピン揺らぎは弱くなると考えられるから、いままでよりも強い温度依存性が出る可能性がある。そこで次節ではこれらの問題点を改善して計算を行う。

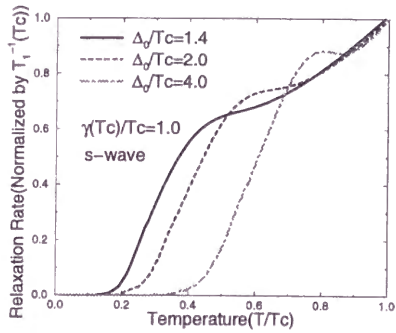


Figure 2.3: 核磁気緩和率の温度変化。s波で Δ_0 の値を変えた場合。円形フェルミ面、式(2.3)のギャップの温度依存性を仮定。

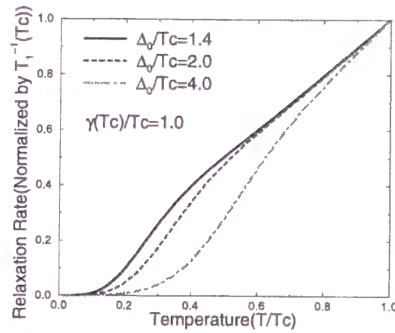


Figure 2.4: 核磁気緩和率の温度変化。d波で Δ_0 の値を変えた場合。円形フェルミ面、式(2.3)のギャップの温度依存性を仮定。

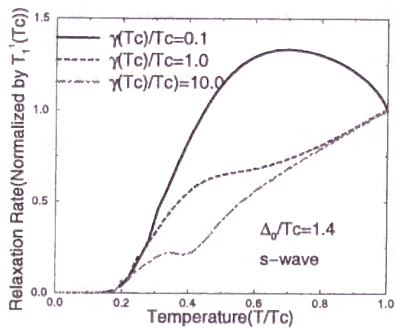


Figure 2.5: 核磁気緩和率の温度変化。s波で $\gamma(T = T_c)$ の値を変えた場合。円形フェルミ面、式(2.3)のギャップの温度依存性を仮定。

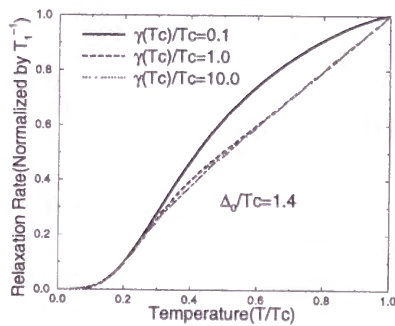


Figure 2.6: 核磁気緩和率の温度変化。d波で $\gamma(T = T_c)$ の値を変えた場合。円形フェルミ面、式(2.3)のギャップの温度依存性を仮定。

2.3 tight-binding 近似の dispersion を用いた計算

前節の計算は、電子の分散を自由電子ガスのそれと一致するものと置いているが、実際の κ 型有機超伝導体では反強磁性ゆらぎが強いと言われている [7]。したがってその効果を取り入れる必要があるが、自由電子ガスの dispersion ではネスティングが極めて弱く、反強磁性スピンゆらぎの効果を過小評価する可能性がある。そこで、tight-binding 近似によって求めたエネルギーバンドを用いて核磁気緩和率を計算することが必要である。

2.3.1 tight-binding モデルによる準粒子の減衰と核磁気緩和率

まず tight-binding 近似を用いた場合の準粒子の減衰と核磁気緩和率の式を以下に導く。 κ -ET 塩のエネルギーバンドは、擬 1 次元的なバンドと 2 次元的なバンドの 2 つがあるため、自由電子の dispersion を用いた場合より計算は多少複雑となる。まず、ハミルトニアンとして以下のものを仮定する。

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \mu \sum (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}), \quad (2.17)$$

ここで、 $\langle i,j \rangle$ についての和は、図 2.7 において矢印で結ばれているサイト間についてのみの和を意味する。この近似は、 κ 型 BEDT-TTF 塩において、2 つの BEDT-TTF 分子が dimer を作っているときに良く成立する近似である。実際、平均場近似での計算 [5] はこのような近似が良くなりたつことを示している。また厳密には、transfer integral t は方向によって異なるが、その差は小さく、フェルミ面のネスティングに与える影響は小さいと思われるのでここでは無視している。ここで、電子数を丁度ハーフフィールドにすると、tight-binding 近似による電子のフェルミ面は図 2.8 のように与えられ、実験でみられるバンド構造をかなり良く再現している。

さて、まず Green 関数を、

$$G_i(k, \epsilon) = \frac{\epsilon + \epsilon_i(k)}{(\epsilon + \gamma_i(k))^2 - E_i^2(k)}, \quad (2.18)$$

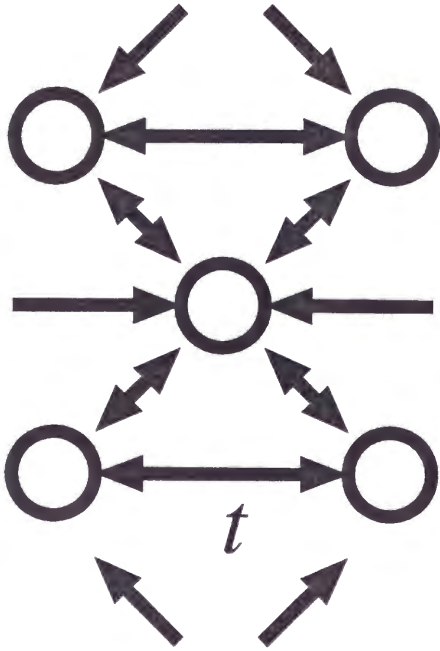


Figure 2.7: 格子の構造

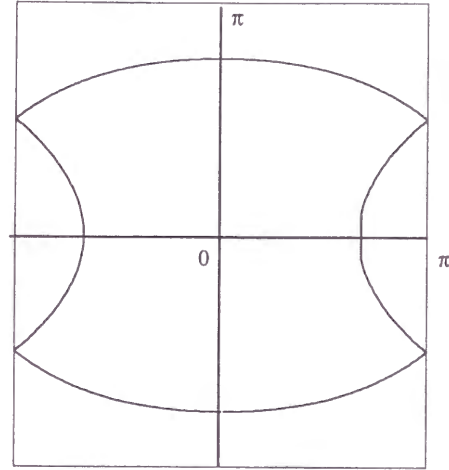


Figure 2.8: フェルミ面

$$F_i(k, \epsilon) = \frac{\Delta(k)}{(\epsilon + \gamma_i(k))^2 - E_i^2(k)} \quad (2.19)$$

とおく。ここで $i = \pm$ は 2 つのフェルミ面に対応した二つのバンドをあらわし、 $\epsilon_i(k)$ は

$$\epsilon_i(k) = -2t(\cos(k_x) \pm (\cos(\frac{k_x + k_y}{2}) + \cos(\frac{k_x - k_y}{2}))) - \mu \quad (2.20)$$

で与えられる。また $E_i(k) = \sqrt{\epsilon_i(k)^2 + \Delta^2(k)}$ である。

次に Δ については以下のような温度依存性を仮定する。

$$\Delta(k) = \begin{cases} \Delta_0 \tanh 1.76 \sqrt{\frac{T_C}{T} - 1} & \text{s wave} \\ \Delta_0 \tanh 1.76 \sqrt{\frac{T_C}{T} - 1} (\cos ak_x - \cos ak_y) & \text{d wave} . \end{cases} \quad (2.21)$$

ここで、式(2.21)が(2.3)と異なることに注意しておく。通常BCS理論では(2.21)の方がよりよい近似となっている。またd波超伝導体の場合、この近似があてはまるという計算はないが、例えばMonthouxとScalapinoの数値計算によると[44]、超伝導ギャップは超伝導転移温度直下でBCS理論よりもより急速に開く。したがって、s波の場合もd波の場合も、いづれも式(2.21)が(2.3)よりも良い近似となっていることになる。

さて、この場合の核磁気緩和率を求めるのであるが、まず自己エネルギーの虚部は前節と同様にして、

$$\begin{aligned} \text{Im}\Sigma_i(k, \epsilon) &= U^2 \sum_{q, i_1, i_2, i_3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon' dx [\coth \frac{\epsilon - \epsilon'}{2T} - \tanh \frac{\epsilon}{2T}] [\tanh \frac{x}{2T} - \tanh \frac{x - \epsilon + \epsilon'}{2T}] \\ &\times \text{Im}G_{i_1}(k - q, \epsilon) [(\text{Im}G_{i_2}(k', x) \text{Im}G_{i_3}(k' + q, x + \epsilon - \epsilon') \\ &\quad - \text{Im}F_{i_2}(k', x) \text{Im}F_{i_3}(k' + q, x + \epsilon - \epsilon'))]. \end{aligned} \quad (2.22)$$

で与えられる。さらに前節と同様に、 $\text{Im}\Sigma$ がフェルミエネルギーに比べて十分に小さく、かつ ϵ -依存性が無視できると仮定すると、波数についての和はフェルミ面上での積分に直せて、以下の結果を得る。

$$\begin{aligned} F(T) &= \frac{1}{\sum_k a_k} U^2 [N(0)]^3 \pi \int_0^{\infty} dE(k') dE(k' + q) [\cosh^{-1} \frac{E(k')}{2T} \cosh^{-1} \frac{E(k') - E(k' + q)}{2T} \\ &\quad \times \cosh^{-1} \frac{E(k' + q)}{2T} N_s(E(k')) N_s(E(k' + q)) N_s(E(k') - E(k' + q)) \\ &\quad + \cosh^{-1} \frac{E(k')}{2T} \cosh^{-1} \frac{E(k' + q)}{2T} \cosh^{-1} \frac{E(k') + E(k' + q)}{2T} \\ &\quad \times \frac{1}{2} N_s(E(k')) N_s(E(k' + q)) N_s(E(k') + E(k' + q))] \times C(E(k'), E(k' + q)) \end{aligned} \quad (2.23)$$

これは (2.11) と全く同じ式である。核磁気緩和率の式もまた前節と同じく (2.14) で与えられる。

この場合の計算結果を以下に示す。まず準粒子の減衰率 γ であるが、図 2.9にあるように、高温で温度の自乗に比例する一方、低温では s 波の場合は指数関数的に、d 波の場合は温度の 5 乗で小さくなる。このこと自体は前節の計算と一致している。しかしながら、d 波と s 波の場合の減衰率の大小を比べると、本計算では s 波の方が T_c 近傍での減衰率が大きくなり、前節の結果とは逆の結果を示している。これはバンド構造の効果というよりはむしろ超伝導ギャップの温度依存性を変えたことによる問題であろう。この計算で用いた近似式 (2.21) は前節で用いた近似式 (2.3) よりも T_c 近傍でのギャップが大きく、結果状態密度の singularity も強く出る。このような singularity は s 波の超伝導体の方が d 波の超伝導体よりも大きいので、この singularity の効果として準粒子の減衰が強まったと思われる。

核磁気緩和率の計算結果を図 2.10 より 2.13 に示す。これらの結果は前節の結果と定性的に変っていない。すなわち、低温での振る舞いは s 波で指数関数的、d 波で温度の 3 乗に比例しており、 T_c 近傍では s 波の場合はコヒーレントピークが押さえられ、d 波の場合にはコヒーレントピークが見えない。また減衰が十分強ければ T_c 近傍では核磁気緩和率は温度に比例し、通常のフェルミ流体と同様の温度依存性を示す。

2.3.2 反強磁性スピンゆらぎの効果

本章の冒頭で述べたように、 κ 型 BEDT-TTF 塩では反強磁性スピンゆらぎが強いという報告がなされている。例えば河本らの核磁気緩和率の測定 [9] によれば、緩和率 T_1^{-1} は通常のフェルミ流体より 10 倍程度増大しており、スピンゆらぎが核磁気緩和率に強い影響を与えていると思われる。そこで、核磁気緩和率による増大が、どの程度あるかを調べてみる。超伝導状態となるとスピンが singlet を作ることにより、核磁気緩和率が小さくなることが期待される。

スピンゆらぎの効果を入れた場合の核磁気緩和率は、以下の式で与えられる [42]。

$$T_{1S}^{-1}/T \propto \sum_{k,q,i,j} \int_0^\infty d\epsilon [\text{Im}G_i(k,\epsilon)\text{Im}G_j(k+q,\epsilon) + \text{Im}F_i(k,\epsilon)\text{Im}F_j(k+q,\epsilon)] |\Lambda(k,q)|^2. \quad (2.24)$$

ここでヴァーテックス $\Lambda(k,q)$ はフェルミ面の場所に依存せず、すなわち k に依存しないと仮定する。この場合は上の式は以下のように簡単化される。

$$T_{1S}^{-1} \propto T \int_0^\infty d\epsilon \frac{1}{\cosh^2 \frac{\epsilon}{2T}} [N_s^2(\epsilon) + M^2(\epsilon)] \sum_q |\Lambda(q)|^2. \quad (2.25)$$

ここで反強磁性スピンゆらぎを取り入れるもっとも簡単な方法として、ヴァーテックス $\Lambda(q)$ を RPA 近似で計算する。 $\Lambda(q)$ は

$$\Lambda(q) = \frac{1}{1 - U\chi_0(q)}, \quad (2.26)$$

$$\chi_0(q) = \sum_{k,i,j,\epsilon} [G_i(k,\epsilon)G_j(k+q,\epsilon) - F_i(k,\epsilon)F_j(k+q,\epsilon)]. \quad (2.27)$$

となる。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂での実験結果と合わせるため、核磁気緩和率が T_c で 10 倍になるように U を定め、いくつかの Δ_0 および温度に対して核磁気緩和率の増大率 $\sum_q |\Lambda(k,q)|^2$ を d 波のギャップに対して計算した。その一例を図 2.14 に示す。

これを見ると、 $\sum_q |\Lambda(k,q)|^2$ はほとんど温度変化をしておらず、無視できる程度であるように見える。

このような結果が出た理由としてはいくつかの原因が考えられる。まず κ 型有機超伝導体のフェルミ面はネスティングは弱く、RPA で得られる反強磁性ゆらぎは強くない。例として、 $\chi_0(\omega=0)$ の $T = T_c$ での波数依存性を図 2.15 に示す。これを見ると、 $\chi_0(\omega=0)$ はもっとも小さなとこ

ろでも 0.5 程度、大きなところでも 0.65 程度であり、ほぼ同程度のオーダーである。次に、enhancement 自体がそれほど大きくないという問題がある。例えば高温超伝導体の場合、enhancement はほぼ 100 倍程度であり、有機超伝導体の 10 倍程度というのに比べて非常に大きい。その結果、有機超伝導体の方が高温超伝導より enhancement による温度依存性が出にくくなる。実際、 κ 型有機超伝導体のフェルミ面を用いても、この節の計算より enhancement が大きいと仮定すればよりはっきりとした温度依存性が現れる。さらに d 波超伝導ではエネルギーギャップに node があるため、反強磁性スピンゆらぎの変化が s 波超伝導体比べて小さくなる。これらのことが反強磁性スピンゆらぎの効果があまり温度変化しない原因であると思われる。

計算結果の解析はこのようになるとして、実際の κ 型有機超伝導体と比較する場合問題になるのが、RPA 近似の妥当性である。例えば κ 型有機超伝導体の常伝導金属相で核磁気緩和率を測定すると、緩和率が 50K 程度で極大となり、それより低温では温度を下げるるとともに緩和率も下がる、スピングャップ的な振る舞いが観測されている。さらに、Knight Shift の解析結果は、反強磁性スピン揺らぎは commensurate であることが示唆されている。RPA の取り扱いでは反強磁性ゆらぎはフェルミ面のネスティングによって起るが、 κ 型有機超伝導体のフェルミ面ではネスティングによって commensurate なスピンゆらぎが起きるとは考えにくい。むしろ局在したスピンによっておこるスピンゆらぎと考えるべきであり、このような効果は本計算に採り入れられていないものであり、より正確に実験との比較を行うためにはこれらの効果を計算に採り入れる事が必要であろう。

2.4 実験との比較、考察

以上の計算結果を実験と比較するためには、 Δ_0 および $\gamma(T = T_c)$ を実験的に知らねばならない。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂の場合、残念ながら Δ_0 は知られていないが、電気抵抗のデータをみると $\gamma(T = T_c)$ はほぼ温度と同程度であると考えられる。そこで $\gamma(T = T_c) = T_c$ とおいた計算結果と実験データとを比較することにする。実験によれば、核磁気緩和率は温度の 3 乗に比例している。本論文の計算結果によると、s 波超伝導体の場合には低温で指数関数的に核磁気緩和率が小さくなるのに対し、d 波超伝導体では低温で温度の 3 乗に比例する緩和率があらわれ、この物質が d 波超伝導体であることを示唆している。図 2.16 に Δ_0 の値を様々に

変え、d波超伝導体を仮定して実験と比較した結果を示す。その結果、低温では Δ_0 の値によらず実験と定性的に良い一致を示しているが、 T_c 近傍ではあまり一致しない。これは、計算では T_c 近傍では温度に比例した核磁気緩和率が現れるという計算結果に対し、実験では T_c 近傍まで温度の3乗に比例する核磁気緩和率が現れていることが原因である。このようなずれは、 Δ_0 を大きくとるとかなり改善されるが、かなり unreasonable な値を Δ_0 として仮定してもやはりずれは残ってしまう。おそらくこの原因は、前節で述べたように、適切な形で反強磁性スピンゆらぎの効果を計算に取り込めていないことであると思われる。局在スピンの効果を取りこんで核磁気緩和率の計算を行うことは、今後の課題である。

2.5 まとめ

本計算では κ 型有機超伝導体の対称性を決定するため、核磁気緩和率の温度依存性を計算し、実験との比較を試みた。結果、実験結果は銅酸化物高温超伝導体と同様 d 波の超伝導とすると低温で計算とよく一致するということが分った。このことから κ 型有機超伝導体の超伝導メカニズムは、銅酸化物高温超伝導体と同じく電子相関による可能性が高いと言える。しかしながら、 T_c 近傍での核磁気緩和率の温度依存性は、計算と理論では大きく異なっている。このような食い違いの原因としては、反強磁性スピンゆらぎを十分にとりこんでいないことが考えられる。RPAによる反強磁性スピンゆらぎはフェルミ面のネスティングによって反強磁性ゆらぎを与えるが、 κ 型有機超伝導体ではこのような反強磁性スピンゆらぎは弱く、また実験で観測されている commensurate なスピンゆらぎを説明することは困難である。この点で κ 型有機超伝導体は、RPAによって強い反強磁性ゆらぎが現れる高温超伝導体とは大きく異なる。このスピンゆらぎの効果をより適切に計算に取り込むのは今後の課題である。

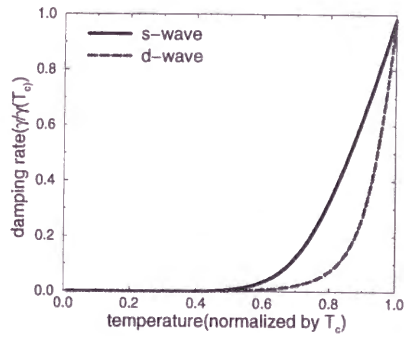


Figure 2.9: 準粒子の減衰率の温度変化。 κ -ET 塩のフェルミ面、ギャップの温度依存性を式 (2.21) で仮定した場合

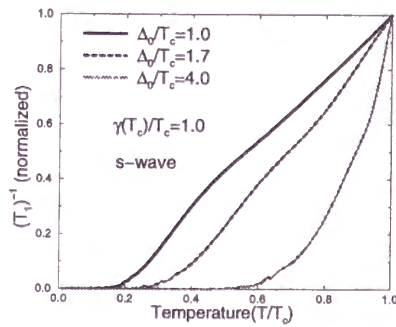


Figure 2.10: 核磁気緩和率の温度変化。s波で Δ_0 の値を変えた場合。 κ -ET 塩のフェルミ面、ギャップの温度依存性を式 (2.21) で仮定。

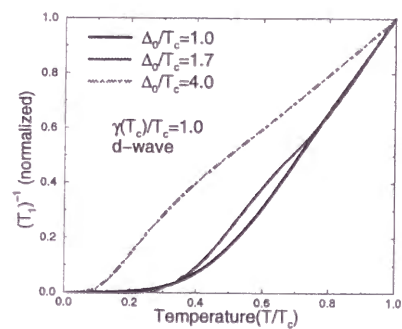


Figure 2.11: 核磁気緩和率の温度変化。d波で Δ_0 の値を変えた場合。 κ -ET 塩のフェルミ面、ギャップの温度依存性を式 (2.21) で仮定。

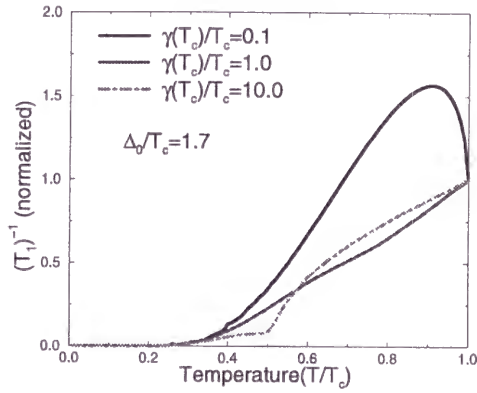


Figure 2.12: 核磁気緩和率の温度変化。s波で $\gamma(T = T_c)$ の値を変えた場合。 κ -ET塩のフェルミ面、ギャップの温度依存性を式(2.21)で仮定。

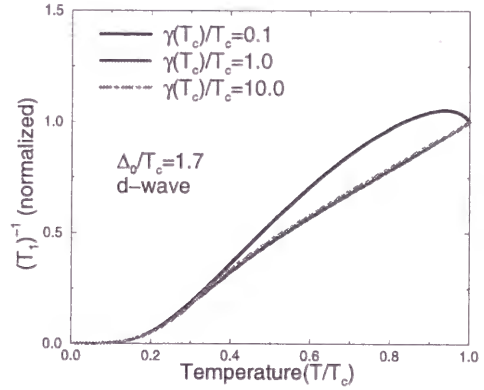


Figure 2.13: 核磁気緩和率の温度変化。d波で $\gamma(T = T_c)$ の値を変えた場合。 κ -ET塩のフェルミ面、ギャップの温度依存性を式(2.21)で仮定。

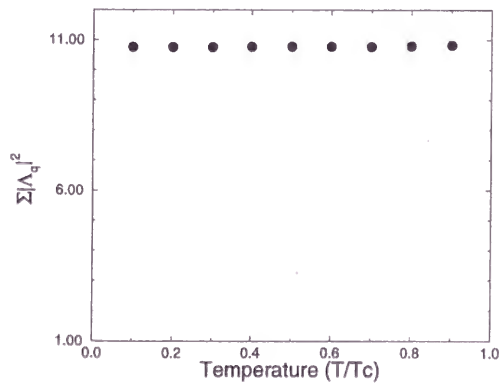


Figure 2.14: $\Sigma_q |\Lambda(k, q)|^2$ の温度変化

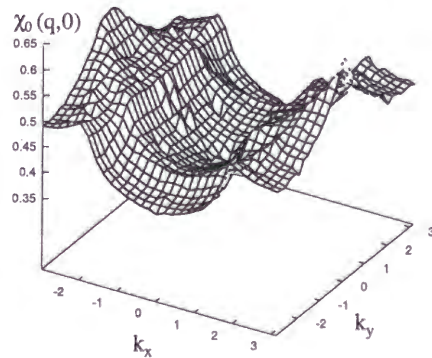


Figure 2.15: $\chi(\omega = 0)$ の波数依存性

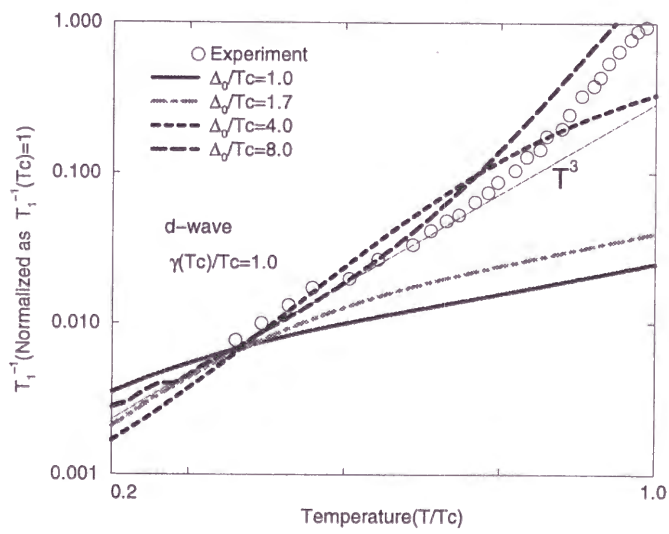


Figure 2.16: 核磁気緩和率の実験と計算との比較結果

Chapter 3

有機超伝導体のスピンゆらぎと電気抵抗

3.1 はじめに— κ -ET 塩は“単純な”フェルミ流体か？

κ -ET 塩と銅酸化物高温超伝導体は様々な点で相似が見られる。例えば超伝導ギャップは双方とも d 波であると思われ、強いスピン揺らぎがあることから、どちらも共通の超伝導メカニズムを持つ可能性が高い。しかしながら一方では有機超伝導体は高温超伝導体とは異なり“単純な”フェルミ流体であるという意見がある。その根拠の一つが、電気抵抗の温度依存性である。通常電子相関による電気抵抗は低温では温度の 2 乗に比例するが [41]、 κ -ET 塩ではこれはほぼ成り立っている。一方、銅酸化物高温超伝導体の電気抵抗は、物質にもよるが、温度の 1 乗に近い温度依存性を示す。これを見ると、一見 κ -ET 塩は通常のフェルミ流体であるが、銅酸化物高温超伝導体は通常のフェルミ流体ではないと思える。

しかしながら、このような比較は単純すぎる。まず銅酸化物高温超伝導体の電気抵抗に関しては、スピンゆらぎによる散乱を考慮すると、通常のフェルミ流体として電気抵抗を説明できる [45]。また、核磁気緩和率でみると、高温超伝導体と κ 型有機超伝導体では温度依存性が大きく異なる。このことから、スピンゆらぎによる電子散乱を用いて有機超伝導体と銅酸化物高温超伝導体の電気抵抗を統一的に記述できる可能性がある。そこで本章ではスピンゆらぎによる散乱を仮定し、電気抵抗と核磁気緩和率の間の関係を導出して実験と比較、銅酸化物と κ -ET 塩の双方の電気抵抗を同じ枠組みで説明することを試みる。

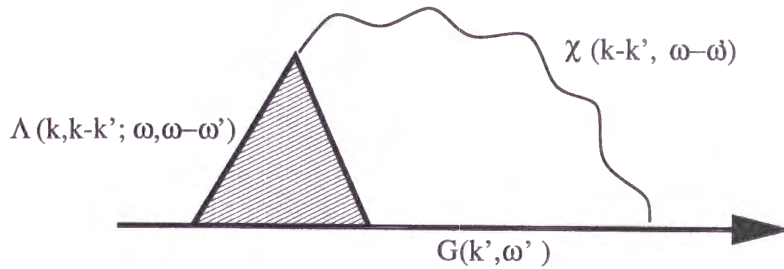


Figure 3.1: スピン揺らぎによる自己エネルギーを与える Feynman diagram

3.2 核磁気緩和率と電気抵抗の関係

図 3.1 に示すような、スピンゆらぎに対して 1 次の Feynman Diagram を考え、この diagram からの電気抵抗を計算しよう。

自己エネルギーは、

$$\Sigma(k, \omega) = TJ \sum_{k', \omega'} G(k', \omega') \chi(k - k', \omega - \omega') \Lambda(k, k - k'; \omega - \omega') \quad (3.1)$$

で与えられる。ここで J はスピンゆらぎと電気抵抗の coupling であり、three-point vertex $\Lambda(k, k', \omega)$ は ω に関して解析的であるとする。この式を ω について解析接続すると、

$$\begin{aligned} \text{Im}\Sigma(k, 0) &= J \sum_{k'} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \Lambda(k, k - k'; -\omega') \left[\coth \frac{\omega'}{2T} - \tanh \frac{\omega'}{2T} \right] \text{Im}G^R(k', \omega') \\ &\quad \times \text{Im}\chi(k - k', -\omega') \end{aligned} \quad (3.2)$$

となる。

さてここで、 $\Lambda(k, k - k', -\omega') \text{Im}G^R(k', \omega') \text{Im}\chi(k - k', -\omega')$ を ω' について 1 次まで、 $\omega = 0$ のまわりで展開して近似しよう。このような近似は十分低温ならば正当化される。この結果、

$$\begin{aligned} \text{Im}\Sigma(k, 0) &= J \sum_{k'} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \omega' \left[\coth \frac{\omega'}{2T} - \tanh \frac{\omega'}{2T} \right] \\ &\quad \times \frac{d}{d\omega'} [\Lambda(k, k - k', -\omega') \text{Im}G^R(k', \omega') \text{Im}\chi(k - k', -\omega')]_{\omega' \rightarrow 0} \\ &= J \frac{1}{2\pi} (\pi T)^2 \frac{d}{d\omega'} [\Lambda(k, k - k', \omega') \text{Im}G^R(k', \omega') \text{Im}\chi(q, \omega')]_{\omega' \rightarrow 0}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

を得る。

次に $\Lambda(k, k - k', \omega) \text{Im}G^R(k', \omega') \text{Im}\chi(k - k', -\omega')$ の ω' の一次の項を考えると、通常 $\text{Im}\chi(q, \omega = 0) = 0$ なので、 $\text{Im}\chi(k - k', -\omega')$ の一次微分を考えれば良く、

$$\text{Im}\Sigma(k, 0) = J \sum_{k'} \Lambda(k', k - k'; 0) \frac{\pi^2 T^2}{2} \text{Im}G(k', 0) \frac{\text{Im}\chi(k - k', \omega)}{\omega} \Big|_{\omega \rightarrow 0} \quad (3.4)$$

となる。電気抵抗 R は自己エネルギーの虚部 $\text{Im}\Sigma(k, \omega = 0)$ に比例するから、

$$R \propto \text{Im}\Sigma(k, 0) = J \frac{\pi^2 T^2}{2} \sum_q \text{Im}G(k - q, 0) \Lambda(k - q, q; 0) \frac{\text{Im}\chi(q, \omega)}{\omega} \Big|_{\omega \rightarrow 0} \quad (3.5)$$

を最終的に得る。これが電気抵抗とスピンの揺らぎとの間の関係式である。

さて、これを用いて、反強磁性ゆらぎが強いとき、核磁気緩和率と電気抵抗の間に成立する関係式を導出する。核磁気緩和率 $(T_1 T)^{-1}$ とスピン揺らぎの間には

$$(T_1 T)^{-1} \propto \sum_q A_q \frac{\text{Im}(q, \omega)}{\omega} \Big|_{\omega \rightarrow 0} \quad (3.6)$$

という関係式が成り立つ。ここで A_q は構造因子である。従って、

$$R \propto T^2 (T_1 T)^{-1} \quad (3.7)$$

が幾つかの場合に成り立つ。まず、スピン揺らぎにまったく q 依存性がないとき、式 (3.7) が成立する。一方、反強磁性スピン揺らぎが十分強いとき、 $\text{Im}\chi(q, 0)$ は特定の波数 Q のまわりで鋭いピークを持つ。この場合、波数についての $\text{Im}\chi(q, \omega)/\omega$ の和を、 $\text{Im}\chi(Q, \omega)/\omega$ で置き直す事ができ、やはり式 (3.7) が成立する。この式 (3.7) は、スピン揺らぎ χ の具体的な関数形が明らかでなくても、スピン揺らぎの効果が強い場合には成立する。スピン揺らぎと電気抵抗の間の関係については、かつて河野ら [45] らが、電気抵抗に関して $R \propto T^2 \chi(Q)$ という式を提示している。これは今回の計算結果 (3.7) は矛盾しない。何故ならば、彼らの計算によると $(T_1 T)^{-1} \propto \chi(Q)$ が成立しているからである。しかし、 $(T_1 T)^{-1} \propto \chi(Q)$ が ET 塩やアンダードープ高温超伝導体の擬ギャップ領域で成立しているという確証はない。例えば Monthoux と Pines らの解析 [46] によると、擬ギャップ状態の領域では $\chi(Q, \omega)$ の ω 依存性が温度によって変化し、 $(T_1 T)^{-1} \propto \chi(Q)$ という式からのずれが生じる。従って、河野らの解析を元に擬ギャップ状態での核磁気緩和率と電気抵抗の関係を導くのは困難がある。しかし、本計算で行った解析は、 $\chi(Q, \omega)$ の ω に対する線形性のみ

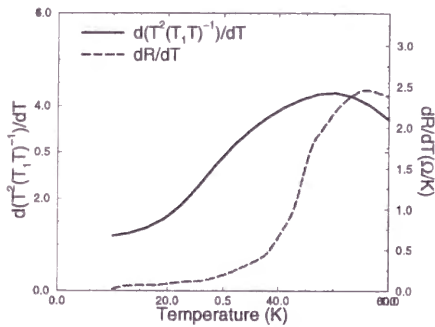


Figure 3.2: κ -(ET)₂Cu(NCS)₂の電気抵抗と核磁気緩和率の関係

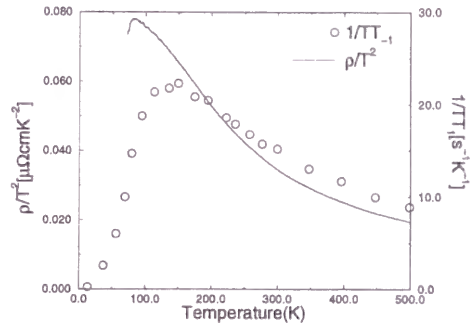


Figure 3.3: YBa₂Cu₄O₈の電気抵抗と核磁気緩和率の関係

を仮定したものであり、擬ギャップ状態や、ET 塩に対しても適用可能であると思われる。

3.3 実験との比較

式 (3.7) が κ 型有機超伝導体や、銅酸化物高温超伝導体にあてはまるかどうかを調べよう。ここでは特に $T = 50\text{K}$ 近傍で、 dR/dT が急激に大きくなるという実験事実を説明できるかどうか注目して調べる。図 3.2 は、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ について、村田らによる電気抵抗の実験データ [43] と河本らによる核磁気緩和率の測定データ [9] をもとに、電気抵抗と $T^2(T_1 T)^{-1}$ 、それぞれの温度微分を比較したものである。ここで、これを見ると、60K 以下の低温では定性的に一致しているように見える。一方、式 (3.7) は銅酸化物高温超伝導体にもよい近似となっている。それを示したのが図 3.3 である。データはアンダードープ銅酸化物高温超伝導体である YBa₂Cu₄O₈ のものである [47]。これも定性的にはよい一致を示している。

ここで一つ注意しておく。 κ 型有機超伝導体に対して、100K 以上の高温では本章でおこなった結果はあまりよく実験と一致しない。これは高温では今回の近似の適用範囲を越えていると考えられる。実際、高温では電気抵抗の温度依存性は絶縁体的であり、Fermi 流体論を基盤とした本章の議論を適用することは困難である。この領域ではまた別の近似を用いる必要があるだろう。

3.4 まとめ

銅酸化物高温超伝導体と κ 型有機超伝導体の電気抵抗の温度依存性を統一的に理解するため、電子-スピン揺らぎ相互作用を考えて電気抵抗と核磁気緩和率の関係を導出した。結果、どちらの物質でも、電気抵抗の起源はスピン揺らぎによるものであるという理論と定性的に一致することが分った。

Chapter 4

擬ギャップ状態の強結合理論

4.1 擬ギャップ状態の理論

本章では擬ギャップ状態を、“preformed pair”の理論に基づいて説明することを試みる。擬ギャップ状態およびその理論については、序章で説明をしたので省略し、以下簡単に本論文の目的を述べる。

“preformed pair”の理論には、現在、2つの問題点がある。一つは、“preformed pair”を記述する正しい理論は何か、という問題である。現在のところ、self-consistent T-matrixによる計算はもっとも広く行われている計算法であるが、この手法による近似が良いという保証はない。low density limit では T-matrix 近似は正当化される筈であるが、近年、強結合極限では self-consistent T-matrix に含まれないダイアグラムも重要なのではないかという指摘もある [48]。もう一つの問題は、勿論、preformed pair によって高温超伝導体の擬ギャップを正しく記述できるのかという問題である。

本研究の目的は前者よりもむしろ後者である。そのため、高温超伝導体のフェルミ面を正しく記述し、また d 波の超伝導を起こすようなハミルトニアンを用いて計算を行うことが最大の特徴である。低密度でないところで self-consistent T-matrix 近似を使うことにたいして問題に思う人もいるかもしれない。しかしながら、そもそも超伝導転移の理論自体が T-matrix の発散についての議論であるから、超伝導転移温度近傍では、電子間の相互作用として T-matrix からの寄与がもっとも大きいことが期待でき、その領域では self-consistent T-matrix 近似は定性的理論に限れば問題ないと思われる。

以下、具体的にモデルと方法を述べる。

4.2 モデルと方法

まず、ハミルトニアンとして以下のものを考える。

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{k}'} U(\mathbf{k}, \mathbf{k}') c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}, \downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}', \uparrow} c_{-\mathbf{k}'+\mathbf{q}, \downarrow}. \quad (4.1)$$

ここで、 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ は電子の dispersion であり、電子間相互作用 $U(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ は d 波の引力として以下の形を仮定する。

$$U(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = U_0 f(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}'), \quad U_0 < 0, \quad (4.2)$$

$$f(\mathbf{k}) = \cos k_x - \cos k_y. \quad (4.3)$$

この時、self-consistent T-matrix 近似によって自己エネルギーを求めると、以下ようになる。

$$\Sigma(\mathbf{k}, \epsilon) = \sum_{\mathbf{k}', \epsilon'} T(\mathbf{k} + \mathbf{k}', \epsilon + \epsilon' | \mathbf{k}, \epsilon | \mathbf{k}', \epsilon') G(\mathbf{k}', \epsilon'), \quad (4.4)$$

ここで、電子間相互作用バーテックス $T(\mathbf{q}, \omega | \mathbf{k}, \epsilon | \mathbf{k}', \epsilon')$ は、梯子近似によって以下ようになる。

$$T(\mathbf{q}, \omega | \mathbf{k}, \epsilon | \mathbf{k}', \epsilon') = \frac{U_0 f(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}')}{1 + U_0 \sum_{\mathbf{k}'', \epsilon''} G(\mathbf{k}'', \epsilon'') G(\mathbf{q} - \mathbf{k}'', \omega - \epsilon'') f^2(\mathbf{k}'')} \quad (4.5)$$

方程式 (4.4) および (4.5) を数値的に self-consistent に解くことによって、自己エネルギーを計算する。

ここで問題となるのが、電子の dispersion $\epsilon_{\mathbf{k}}$ をどうするかである。通常、高温超伝導体を議論するなら電子の dispersion として tight-binding 近似を用いて $\epsilon_{\mathbf{k}} = -t(\cos k_x + \cos k_y)$ とするのが普通である。しかしながら、前節に述べたように、このような dispersion を取ると、フェルミ面が変形し、実際の高温超伝導体のフェルミ面とは全く異なるものになってしまう。その原因は、現象論的に導入した d 波引力の異方性にある。本論文で用いた d 波の引力は、 $\mathbf{k} = (\pi, 0)$ 近傍の電子に対しては強い引力となるが、 $\mathbf{k} = (\pi/2, \pi/2)$ の電子に対しては引力は極めて弱くなる。そのため $\mathbf{k} = (\pi, 0)$ 方向の電子のエネルギーが低くなり、フェルミ面の形がもともとの dispersion と大きく異なったものになってしまうのである。実験にたいする現象論という立場からすると、これは好ましくない。むしろ、電子間引力を含めて決めた dispersion $\epsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma(\mathbf{k}, \omega = 0)$ が実験で観測されるバンドに一致するようにとるべきであろう。

以下では、電子の dispersion を $\epsilon_k = -t(\cos k_x + \cos k_y)$ ととった場合と、 $\epsilon_k + \Sigma(k, \omega = 0) = -t(\cos k_x + \cos k_y)$ ととった場合、両方について計算を行うが、上記の理由から、実際に実験と比較、考察を行うのは後者の計算結果を元に行うことにする。このような計算は過去になされておらず、実験との比較を行う上で意味が大きい。なお、以下では $t=1$ とし、chemical potential はアンダードープ高温超伝導体に合わせて、電子の filling が half-filled となるように固定することにする。

ここでいくつか注意しておく。まず、後の計算ではバンド幅 t よりかなり大きな引力相互作用を仮定し、計算を行っている。その結果、超伝導転移を起こす温度も高温となっている。しかしながら、実際の高温超伝導体には斥力が存在することを考えると、ここでのバンド幅 t は電子間相互作用がない場合の t とは別物と考える必要がある。斥力相互作用の効果として、準粒子のバンド幅が狭くなることは良く知られた事実であり、mass enhancement として様々な実験から測定されている。本計算におけるバンドは、そのような“繰り込まれた”バンドであって、tight binding 近似で得られるそれとは異なる。従って引力の大きさは、実際に tight binding 近似によって得られるバンド幅の数倍などということはなく、大きく見積もっても同程度である。

また、このような理由で、本計算の t が実際の高温超伝導体においてどの程度のエネルギーにあたるのかというのは言いにくい。従って本計算ではそういったエネルギースケールについての議論はしない。

また、ハーフフィールドならばアンダードープ高温超伝導体ではなくモット絶縁体を近似していることにはならないか、という批判も考えられる。しかしながら、アンダードープ超伝導体がモット絶縁体に転移するのは、引力ではなく斥力による効果である。したがって斥力が顕な形で入っていない本計算ではモット絶縁体にはならない。梯子近似では、フェルミ面のネスティングなどの効果がないことを考えると、本計算のようにハーフフィールドと仮定した場合とアンダードープ状態のフェルミ面を元に計算した場合とでは、それほど定性的な結果に差はないものと思われる。

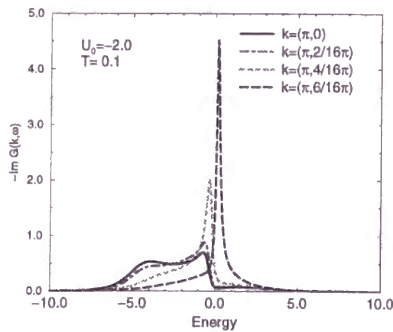


Figure 4.1: 電子スペクトルの波数依存性。 $T = 0.1$ 、 $U_0 = -2.0$

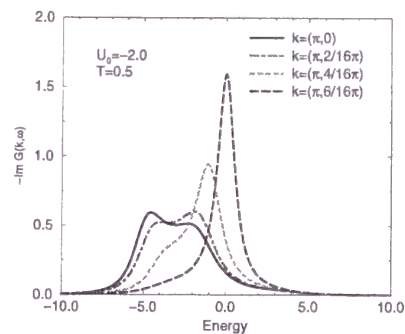


Figure 4.2: 電子スペクトルの波数依存性。 $T = 0.5$ 、 $U_0 = -2.0$

4.3 結果

4.3.1 電子の dispersion を $\epsilon_k = -t(\cos k_x + \cos k_y)$ とした場合

図 4.1、及び 4.2は、電子間の引力 $U_0 = -2.0$ とし、温度をそれぞれ $T = 0.1$ 、 $T = 0.5$ としたとき、スペクトル強度 $A(k, \omega) = -\text{Im}G(k, \omega)/\pi$ の波数依存性を示したものである。 $T = 0.1$ という温度は、平均場近似により得られる転移温度が $T = 0.5$ 程度であることを考えると十分低い温度であり、擬ギャップについて議論するには十分低温であると思われる。

$T=0.1$ の場合、 $k = (\pi, 0)$ の図を見ると、通常のフェルミ流体では見られない2つ、あるいは3つのピークを持つ構造が見られる。これに対し、 $T = 0.5$ ではそのような構造は見られない。これは通常のフェルミ流体が低温になると変化をおこすことを示しているように思われる。この変化の温度依存性を調べるために、 $k = (\pi, 0)$ に対して温度を変化させ、 $A(k, \omega)$ の温度依存性を調べたのが図 4.3である。これを見ると、低温に行くにしたがって、 $A(k, \omega)$ の異常な振る舞いがより顕著になることが分る。一方、フェルミ面付近を見ると、例えば $k = (\pi, 6/16\pi)$ のところでは、低温であっても異常な振る舞いはみられず、通常のフェルミ流体としてよく記述できるように見える。

しかしながら、この場合の解析には十分に注意する必要がある。d波引力による電子のスペクトルへの影響は2つに別けて考えることが出来る。一つ目は、電子間引力によるフェルミ面の変形である。d波の引力を仮定した場合、 $k = (\pi, 0)$ 近傍では引力が強く働き、電子のエネルギーが

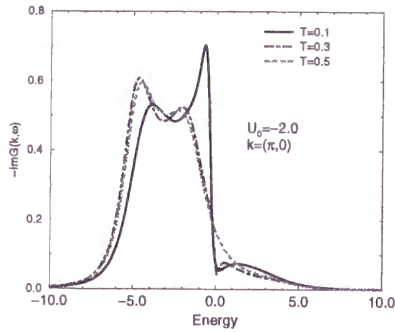


Figure 4.3: 電子スペクトルの温度依存性。 $k = (\pi, 0)$ 、 $U_0 = -2.0$

下がるのに対して、 $k = (\pi/2, \pi/2)$ 近傍では引力がほとんど効かず、電子のエネルギーは下がらない。その結果フェルミ面が変形する。これは自己エネルギーの $\omega = 0$ の部分、 $\text{Re}\Sigma(k, \omega = 0)$ による効果であると言い換えられる。もう一つは、電子のスペクトルの ω 依存性の変化であり、別の言い方をすれば $\Sigma(k, \omega)$ の ω 依存性から来るものである。そして「擬ギャップ」状態を調べるには、後者の ω 依存性を見ることが重要である。

そこでこの計算の結果を見直してみよう。 $k = (\pi, 0)$ 近傍でのデータでははっきりと自己エネルギーの ω 依存性が現れているが、それと同時にフェルミ面の変形の効果によって、電子のエネルギーが大きく引き下げられている。一方、フェルミ面近傍では、それほど自己エネルギーの ω 依存性が現れてはいない。これは、フェルミ面が変形した結果、電子間の引力が弱い領域にフェルミ面が移動した為である。しかしながら、実際の高温超伝導体では、フェルミ面のある $k = (\pi, 0)$ 近傍では電子間の引力が強いと思われる。従ってこの計算結果を用いて実験と比較を行うのは問題がある。

そこで、実験との一致を調べる為にはフェルミ面の形を実際の高温超伝導体のものと合わせる必要がある。もっとも簡単な方法は、電子の dispersion を、高温超伝導体のフェルミ面を与えるように変えて計算を行うことである。次節ではそのような計算を行った結果を示す。

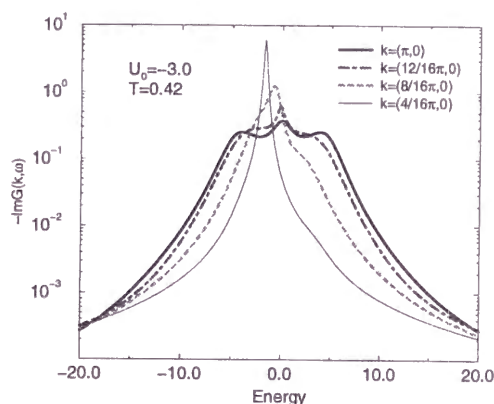


Figure 4.4: Fermi 面を tight-binding 模型に合わせた場合の電子スペクトルの波数依存性。 $T = 0.42$, $U_0 = -3.0$

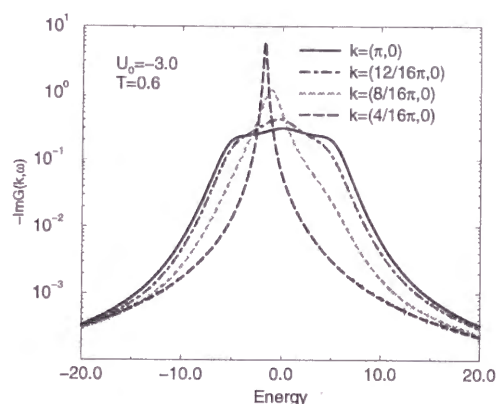


Figure 4.5: Fermi 面を tight-binding 模型に合わせた場合の電子スペクトルの波数依存性。 $T = 0.6$, $U_0 = -3.0$

4.3.2 電子の dispersion を $\epsilon_k + \Sigma(k, \omega = 0) = -t(\cos k_x + \cos k_y)$ とした場合

前節に述べたように、実験との比較を行うにはフェルミ面を実験のそれに近づけた計算を行う必要がある。そこで、本節では電子の dispersion を $\epsilon_k + \Sigma(k, \omega = 0) = -t(\cos k_x + \cos k_y)$ を満たすようなものと仮定し、前節と同様に self-consistent T-matrix 近似により Green 関数を計算した。計算結果を以下の図に示す。図 4.4 および 4.5 は $U_0 = -3.0$ とおき、各々 $T = 0.42$, $T = 0.6$ としたときの $A(k, \omega)$ の k 依存性を示したものである。 $T = 0.4$ とすると数値計算の解が不安定になること、及び平均場での T_c が $T \sim 0.8$ 程度であることから、 $T = 0.42$ は十分低温であると考えられる。この図を見ると、 $T = 0.42$, $k = (\pi, 0)$ のとき、 $A(k, \omega)$ が 3 つのピークを持ち、通常のフェルミ流体とは異なっていることがわかる。一方、図 4.5 ではそのような特異な振る舞いはみられず、 $A(k, \omega)$ は一つしかピークを持っていない。このことから、この 3 ピーク構造が温度に強く依存していることが分る。

このような温度依存性を調べたのが図 4.6 である。この図から、低温に行くに従って 3 ピークの構造がよりはっきりと現れることが見て取れる。もう一つ注目すべきことは、中央の、 $\omega = 0$ にあるピークの温度変化である。低温に行くに従い、ピークの幅はせまくなり、より鋭くなっているこ

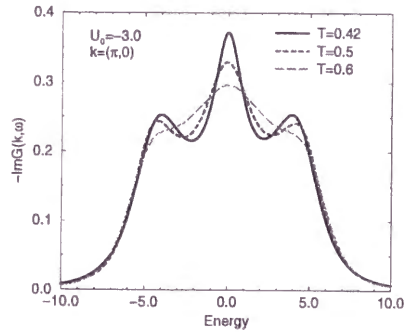


Figure 4.6: 電子スペクトルの温度依存性。 $k = (\pi, 0)$ 、 $U_0 = -3.0$

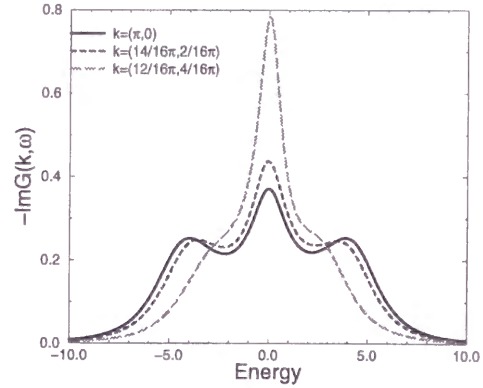


Figure 4.7: フェルミに対応する波数における電子スペクトルの ω 依存性。 $T = 0.42$ 、 $U_0 = -3.0$

とが見て取れる。図 4.7 には、 $\epsilon_k + \text{Re}\Sigma(k, \omega = 0) = 0$ 、すなわちフェルミ面上に対応する幾つかの波数における $A(k, \omega)$ の ω 依存性を示した。これを見ると、フェルミ面上の点のうち、 $k = (\pi, 0)$ 近傍では $A(k, \omega)$ の形は 3 つのピークを持つ構造になるが、 $k = (\pi/2, \pi/2)$ 近くになるとそのような形は現れず、一つしかピークを持たない通常のフェルミ液体のような振る舞いを見せることが分る。また、 $k = (\pi, 0)$ 近傍では、 $k = (\pi/2, \pi/2)$ 近傍に比べて中央のピークが小さくなっていることも注意しておく。

さて、問題はこのようなスペクトルの異常が、通常のフェルミ流体とどのくらい異なるものである。それを見るために、自己エネルギー Σ の ω -依存性を調べたのが図 4.8 および図 4.9 である。図 4.9 を見ると、自己エネルギーの虚部 $\text{Im}\Sigma(k, \omega)$ は、 $\omega = 0$ で極大を取るが、有限の ω で非常に小さくなる。この構造を理解するため、まず中央の $\omega = 0$ 近傍の構造を無視してみよう。すると、 $\text{Im}\Sigma(k, \omega)$ は ω が小さくなるに従って小さくなる。その結果、 ω が小さいところではスペクトルが小さくなり、フェルミ面上のピーク以外に 2 つのピークが出る構造を与える。これは擬ギャップに近い構造である。しかしながら一方、 $\omega = 0$ 近傍では自己エネルギーの虚部は大きくなる。これは通常のフェルミ流体で期待される振る舞いと同じであり、これがフェルミ面上でのピークを与えると考えられる。この結果に対する考察は次節で行う。

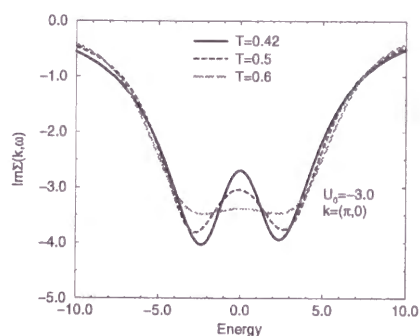
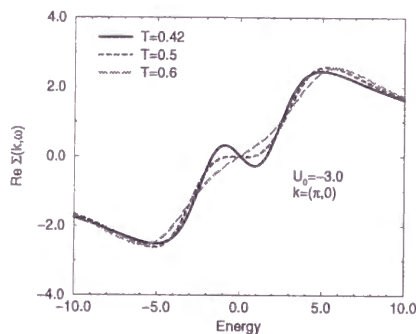


Figure 4.8: 自己エネルギーの実部。 $k = (\pi, 0)$ 、 $U_0 = -3.0$ Figure 4.9: 自己エネルギーの虚部。 $k = (\pi, 0)$ 、 $U_0 = -3.0$

4.4 実験との比較、考察

4.4.1 異常な振る舞いの起源

まず前節に述べたようなスペクトルの低温での異常な振る舞いの起源について考えてみる。preformed-pair の立場から擬ギャップの原因を考察している論文はいくつかあるが、多くは計算結果が擬ギャップ状態になっているというだけで、具体的にその物理的要因を述べている論文は少ない。そのなかで、Janko らは、電子対の励起状態が準安定的となり、そのような準安定状態が擬ギャップを引き起こすと主張している。このような状態は、 T 行列の分母について、 $\text{Re}T^{-1}(q, \omega_0) = 0$ 、 $\text{Im}T^{-1}(q, \omega_0) \ll 1$ 、 $\omega_0 \neq 0$ という条件によって与えられる。そこで、そのような状態が本計算で見られるかどうかを調べるため、いくつかの波数にたいして式 (4.5) の分母の実部、 $\text{Re}(1 - U_0 T_0(q, \omega))$ を計算したのが図 4.10 である。Janko らの理論によれば、擬ギャップ状態ではある ω に対してこの値が 0 となるはずである。しかしながら、この図をみると、Janko らが述べたような準安定状態は、存在していないように思われる。

このような相違は、理論の formalism と、計算に用いたパラメータ、双方からの要素があると思われる。まず計算に用いたパラメータであるが、本計算ではハーフフィールドであり、particle-hole シンメトリーが強い状態での計算となっている。一般に、particle-hole シンメトリーがある場合、 $\text{Re}T(q, \omega)$ は $\omega = 0$ に対して対称となることが知られている。それに対し、Janko らの論文では計算は low density で行われており、particle-hole のシンメトリーは弱くなっている。このような場合は $\text{Re}T(q, \omega)$ は $\omega = 0$ に

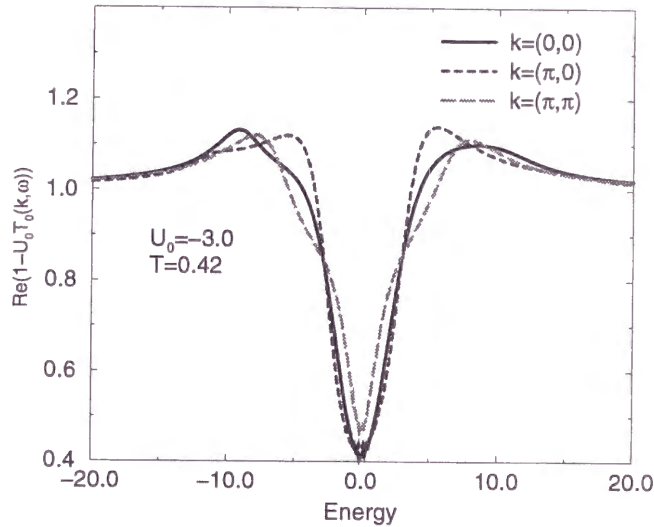


Figure 4.10: T-matrix の ω 依存性。 $T = 0.42$

対して非対称になり、これが準安定状態の起源となっているように思われる。実際、Janko らの計算では、 $\text{Re}T^{-1}(q, \omega)$ を ω に対して線形に近似してもかなり数値計算による結果と一致しており、このような particle-hole シンメトリーの破れが要因となっている。このような大きな particle-hole シンメトリーの破れがハーフフィロド近傍にあるアンダードープ高温超伝導体で起っているとは考えにくく、彼らの理論によって実験で測定される擬ギャップを説明したと考えるのは難しい。

一方、理論の formalism に関して言えば、本計算と Janko らの計算では計算しているファインマンダイアグラムが異なることが重要である。Janko らの計算では、本計算で取り込まれたダイアグラムのうちいくつかを無視している。ただし、だからといって本計算の精度の方が彼らのものより上であると言うわけではない。ヴァーテックス補正により、彼らの計算の方がより正確な値に近づく可能性もあるからである。むしろ、このことは、“preformed pair” の理論において、どのようなダイアグラムを取るのが適切か選択することの重要性を示していると思われる。

以上のことから考えると、本論文の計算結果は、「準安定な励起状態」としての preformed pair によるものではない。しかしながら、平均場近似の超伝導転移温度 T_c^{mf} よりも下の温度で計算が行われていることを考えると、超伝導による揺らぎの効果が異常な振る舞いの原因であること

は確かである。preformed pair という概念については、その数学的表現がどのようなものであるのか、改めて再検討する必要があるであろう。

4.4.2 実験との比較

本論文の計算は、引力の強さなどをパラメータとして現象論的に与えたために定性的な結果しか意味を持たない。例えば、高温超伝導体では電子間の斥力も強いと思われるが、本計算では斥力は顕な形では入っていない。しかしながらこれを実験と定性的に比較することは、preformed pair モデルによる擬ギャップ現象の説明の為には重要である。

擬ギャップ状態を直接に観測したもっとも重要な論文は、Norman らによる角度分解光電子分光の論文であろう。彼らの測定によると、 $k = (\pi, 0)$ 近傍では $\omega = 0$ でのスペクトルが小さくなり、 T_c よりも上の温度からギャップが現れる。 $\omega = 0$ でのスペクトルの対称性を仮定して電子のスペクトルを実験から求めた彼らの論文と、本計算と実験と比較してみると、計算ではフェルミ面より低エネルギーのところにピークが現れ、これが低温になるに従って成長している。この点においては実験でみられる擬ギャップと本計算は一致した傾向を示している。しかしながら、計算では、そのような状態であってもフェルミ面に準粒子のピークが残っているのに対し、実験ではそのようなピークは見られない。もしもフェルミ面に残っているこのピークがなんらかの条件で小さくなるか、あるいは消滅すれば、実験と定性的には完全に一致することになる。このようなことが実際に起こり得るかどうかについては、後にまた考察することにする。

ARPES とより比較しやすいように、 $n_f(\omega)A(k, \omega)$ の温度依存性をプロットしたのが図 4.11 である。ここで $n_f(\omega)$ はフェルミ分布関数である。この図を見ると、 $n_f(\omega)A(k, \omega)$ は低温で 2 つのピークを持つ構造をしていることが分る。これは実験による観測と矛盾しているが、注意すべきことは、より低温側でのピークが、温度が下がるに従って強くなっていることである。もしもフェルミ面上でのピークがもっと小さくなれば、実験による観測と一致することになる。従って、やはり実験と計算との定性的な相違は、フェルミ面上にピークが残るかどうかの一点となることがわかる。一方、波数依存性を図 4.12 に示す。これを見ると、 $k = (\pi, 0)$ 近傍ではフェルミ面でのピークは $k = (\pi/2, \pi/2)$ 近傍に比べてはつきりと小さくなっており、実験と定性的に一致していることが分る。

以下、フェルミ面上に残ったピークが消えるということがあるかどうかを考察してみよう。まず第一に問題となるのは、パラメータの取り方を変えることによってフェルミ面上でのピークがない場合というもの

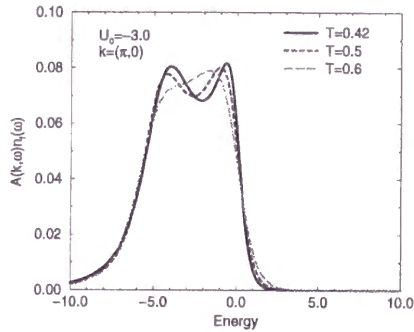


Figure 4.11: $n_f(\omega)A(k, \omega)$ の温度依存性。 $k = (\pi, 0)$

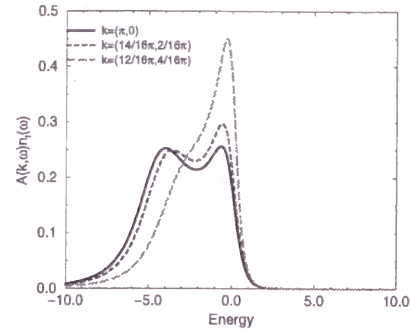


Figure 4.12: $n_f(\omega)A(k, \omega)$ の k 依存性。 $T = 0.42$ 。

出現するか否かである。例えば、本計算では温度がまだ高すぎた為に擬ギャップが見えなかったという可能性を考えてみよう。本計算が行われた温度は $T = 0.42$ であり、平均場での転移温度 $T \sim 0.8$ よりも低い温度ではあるが、T-matrix の $\omega = 0$ での値を見る限り、まだ実際の超伝導転移温度に比べて高温である。しかしながら、過去の他の研究を見る限り、より低温にすることによってフェルミ面上でのピークが消えるかどうかは疑問である。例えば、s 波の引力で low density の場合を計算した Micnas らの論文 [26] では、 $-\text{Im}\Sigma(k, \omega)$ はフェルミ面上では $\omega = 0$ で極小を持っており、通常のフェルミ流体のそれと一致している。このことから、self-consistent T-matrix 近似では一般に 3 ピークの構造が現れると考えることが出来る。しかしながらこれが常に正しいかどうか、あるいは self-consistent T-matrix 近似が正しく BCS-BEC クロスオーバーを記述するかどうかはまだ議論の余地がある。例えば、Pieri ら [48] は、強結合極限で電子対がボソンを形成した際、ボソン間の相互作用をとして低密度でもっとも強く効いてくる diagram を調べ、それを元にフェルミオン描像で残しておくべき diagram を求めているが、その中には self-consistent T-matrix 近似では入ってこない diagram が含まれている。また、ハバード格子系では strong-coupling limit では T_c は t^2/U に比例するはずであるが、self-consistent T-matrix 近似でそのような計算結果を得たという報告はない。これらのことを考えると、self-consistent T-matrix 近似の正当性を調べるのも今後の重要な課題であろう。

もう一つ、実際の高温超伝導体でもフェルミ面にピークが残っている可能性があることも指摘しておく。本計算でも示されたように、温度を下げていくとフェルミ面近傍のピークの幅は徐々に細くなっていく。よ

り低温ではこのピークはより細くなるであろうと予想される。その結果、実験の分解能を越えてしまい、ARPES ではギャップに見えるが、実際にはフェルミ面上に準粒子ピークが残っているという可能性を考慮する必要がある。これは理論と言うよりは、むしろ実験側の課題であろう。

4.4.3 準粒子の dispersion に関して

本研究では準粒子の dispersion として、非常に特殊な形、 $\tilde{\epsilon}_k = \epsilon_k + \text{Re}\Sigma(k, 0) = -t(\cos k_x + \cos k_y)$ を取った。これに関して述べておくべきであろう。実際の高温超伝導体の系においては、電子間に働く力は引力だけではない。むしろ斥力がまずあって、それがスピン揺らぎなどの形で電子間に引力をもたらすと考えるのが通常である。しかしながら、本研究では、斥力を顕には考慮していない。その理由の一つは、電子間の引力によって擬ギャップを説明しようとする際、斥力を導入すると、擬ギャップの原因が引力なのか斥力なのか不明瞭になってしまう為である。しかしながら、注意すべきことは、電子の dispersion に斥力による効果が顕ではない形で含まれていることである。実際の電子系の自己エネルギーは、d 波引力のみからくる寄与を $\Sigma_d(k, \omega)$ 、その他の相互作用を含んだ項から来る寄与を $\Sigma_{\text{others}}(k, \omega)$ とすると、 $\Sigma(k, \omega) = \Sigma_d(k, \omega) + \Sigma_{\text{others}}(k, \omega)$ と書き表すことが出来る。そしてこれと、実際のバンド構造から来る電子の dispersion によって Fermi 面が決まる訳であるが、実際の高温超伝導体のフェルミ面は tight-binding モデルでよく記述されている。したがって、 $\Sigma_{\text{others}}(k, \omega)$ の ω 依存性を考えなければ、 $\tilde{\epsilon}_k = \epsilon_k + \text{Re}\Sigma(k, 0) = -t(\cos k_x + \cos k_y)$ という dispersion を取ることによって、d 波引力以外の電子間相互作用の効果をエネルギーバンドに繰り込んだことになる。このような近似が正当化されるには、 $\Sigma(k, \omega)$ の ω 依存性が無視できることが必要であるが、通常斥力に対してフェルミ流体は安定であり、斥力の効果は effective mass の変化として繰り込むことが可能であるので、斥力が弱ければこれは正当化できるであろう。

4.4.4 他の論文との比較

self-consistent T-matrix 近似によって擬ギャップを導出しようという試みは過去に何人かによって行われてきた。ここではそれらの論文と本研究との比較をしておこう。

まず第一に、本論文では、実際の高温超伝導体に合わせるために、フェルミ面を固定し、d 波の引力を人為的に導入している。これは、他の多く

の論文が s 波の引力を使い、あるいは d 波の引力を使っても非常に low density で計算していることとは対照的である。また、ハーフフィールド近傍という、比較的電子数の多い状態を扱っていることも独自である。ハーフフィールド近傍では、電子数が多く、電子対を作った場合も電子対間の散乱が重要となってくる。したがって電子間の散乱を考慮すると、low density とは定性的に異なる結果がでてくる可能性がある。この計算は、ハーフフィールド近傍で self-consistent T-matrix を行い、少なくともこの近似の範囲内では、かつて Micnas らが行った、low density での結果と定性的に一致することを示している。

d 波の引力を用いて、擬ギャップ状態の計算を行ったものとしては、Engelbrecht らの論文が上げられる [33]。彼らは、低温では波数 k を $(0,0)$ から $(\pi,0)$ まで変化させても $A(k,\omega)$ のピークが $\omega = 0$ のところがないことをもって、擬ギャップ状態が存在していることが示されたとしている。しかしながら、そのような結論を出すのは危険であると考ええる。何故なら、本研究で示したように、d 波の引力があれば $k = (\pi,0)$ 近傍の電子のエネルギーが大きく下がり、フェルミ面は大きく変形する可能性があるからである。実際彼らの計算では $A(k,\omega)$ のピークはすべて $\omega < 0$ のところにあり、この計算では、フェルミ面が変形して $(0,0)$ - $(\pi,0)$ 間にフェルミ面が来なくなったのか、それともギャップが起っているのか判別するのは難しい。

次に、Janko らは、self-consistent T-matrix 近似を少し変形したものをを用い、擬ギャップ状態を導出したと主張している [28]。これについては、まず第一に電子数が少ない状況で彼らが計算を行っていることが一つの要因である可能性を指摘したい。彼らの計算において鍵となっているのは、T 行列の逆数 $T^{-1}(k,\omega)$ を、 $T^{-1}(k,\omega) = \text{const.} + (ia_1 + a_2)\omega$ (ここで i は虚数単位) と ω について展開した際、虚部 a_1 に対して a_2 が大きいということである。しかしながら、このような状況は particle-hole symmetry がある場合には起り得ず、必ず a_2 は 0 となることが知られている。実際本研究の場合はそうなっている。そのようなことを考えると、Janko らの結論が引力が強い系に対して一般化可能なものかどうか、ひいては高温超伝導体に適用可能かどうかについて疑問が残る。さらに、もう一点、本研究で用いた通常の self-consistent T-matrix 近似では擬ギャップが出ないことを Janko らも主張していることを付け加えておく。

一方、Micnas らは s 波引力、low density において self-consistent T-matrix 近似を行い、我々の結果と定性的に一致する結論を得ている [26]。このことは、少なくとも self-consistent T-matrix による計算では、電子数の密度による定性的な変化はないことを示している。実際、電子数が

増えてくると preformed pair 間の衝突も激しくなる。この結果は、少なくとも self-consistent T-matrix での計算の範囲内では、このような効果が定性的な変化を与えないことを物語っている。

4.5 まとめ

本研究では、self-consistent T-matrix 近似を用いて、引力相互作用による preformed pair の形成によって擬ギャップ状態が説明できるかどうかを調べた。特に実験との比較を行うため、電子数をハーフフィールドとし、さらにフェルミ面を実験でみられるフェルミ面と一致するようにバンドを取って計算を行った。また引力としては、d 波の引力を用い、実験との定性的比較を試みた。

その結果、 $k = (\pi, 0)$ 近傍での低温での電子スペクトルは、フェルミ面上のピークに加え、フェルミ面より高いところと低いところに2つのピークが生じ、3ピークの構造を見せた。実験との比較では、フェルミ面上に準粒子のピークが残るという一点を除けば、温度依存性、波数依存性などは定性的に実験と一致した。このような3ピークの構造は、他の計算とも定性的に一致しており、実験との食い違いの原因は、self-consistent T-matrix 近似の精度によるものか、あるいは実験の観測精度によるものではないかと思われる。

Chapter 5

まとめと展望

5.1 κ 型有機超伝導体についてのまとめと展望

第2章および3章では有機超伝導の超伝導状態の核磁気緩和率と、電気抵抗について議論した。その結果、超伝導ギャップの対称性としてはd波であること、電気抵抗と核磁気緩和率の間に関係があることを見出した。これから言えることは、 κ 型有機超伝導体に関しては、スピン揺らぎによる超伝導である可能性が高いということである。高温超伝導に関しては、スピン揺らぎによる理論によってかなりの部分の現象が定性的に説明できることが知られている [45]。その一方、有機超伝導体は、超伝導転移温度が10 K 前後と通常の超伝導体とさほど変わらないこともあり、フォノンや分子内振動によるモデルなどが提案されていた。しかしながら、本論文の結果は、有機超伝導体がスピン揺らぎで超伝導になっているという仮説を支持する。

しかしながら、もう一つ明らかになったのは、単純なRPAでは κ -ET塩のスピン揺らぎを取り扱うことはできないということである。実際、実験で見られる反強磁性スピン揺らぎは commensurate であり、本計算で得られたスピン揺らぎは incommensurate なので、明らかに実験と矛盾している。この矛盾の解決の為には、RPA よりも一層進んだスピン揺らぎの取り扱いが必要であろう。

これをふまえた上で今後 κ -ET塩に関してどのような研究が考えられるだろうか。まず考えられるのは、反強磁性と超伝導の競合についての研究であろう。銅酸化物高温超伝導体と異なり、 κ -ET塩では超伝導状態と反強磁性状態が、相図の上では接しているように思われ、実際水素を重水素に置換した系ではそのような競合が見られるという報告がある [49]。

この超伝導-反強磁性絶縁体転移という現象は、銅酸化物超伝導体も含めた他の物質では見られない現象であり、このような転移近傍でどのような振る舞いが見られるか、実験的にも理論的にも非常に興味深い。

また理論的に興味深い実験データとしては、光電子分光、ホール係数、比熱などのデータがある。光電子分光によると [50]、光電子分光で得られるスペクトル強度はフェルミ面で非常に小さく、強い電子相関があることを示しており、今後も理論的に興味深い物質であろう。

5.2 アンダードープ高温超伝導体の擬ギャップ状態についてのまとめと展望

第4章では、アンダードープ高温超伝導体の擬ギャップについて議論を行った。その結果、引力による“preformed pair”の理論で定性的にかなりの部分が説明可能であること、しかしながら、計算ではフェルミ面近傍に準粒子ピークが残り、実験と一致しないことが明らかとなった。このことから、以下のような課題が今後残されていると思われる。

まず第一に、純粹に理論的な課題として、ボーズ凝縮からBCS超伝導へのクロスオーバーを正しく記述する理論の構築がある。多くの論文ではself-consistent T-matrix理論を用いてこのようなクロスオーバーを記述しようとしているが、このような近似が格子系で正しい結果を与えるという保証は無い。例えば、Pieriら [48] は pairの密度が低い極限でどのようなファインマンダイアグラムが大きな寄与を与えるかを計算しているが、それによると低密度極限の項の中にはself-consistent T-matrix近似では入ってこないような項も含まれている。このようなことを考慮すると、より正しくボーズ凝縮からBCSへのクロスオーバーを記述する理論を探すという課題が今後残されていると言える。

BCS-ボーズ凝縮のクロスオーバーという問題に対し、一つのアプローチはフェルミ流体から出発し、適当なファインマンダイアグラムを計算してBCS-ボーズ凝縮のクロスオーバーを見るという方法である。self-consistent T-matrix近似はこのような方向性を持っているが、基本的に数値計算であるために比熱のような温度微分が必要な物理量の計算には向かない、また近似の精度を評価したり上げたりすることが困難であるという問題がある。先に述べたPieriらの計算は、self-consistent T-matrix近似の持つこうした問題点を改善する可能性を示している。

もう一つのアプローチとしては、超伝導状態から出発して位相や振幅のゆらぎを取り入れることによりクロスオーバーを描くという方法があ

るであろう。実際、2次元電子系においてはそのようなアプローチで相図が描かれ、強結合領域では転移温度が t/U に比例するような結果を与えている [22]。この方向を目指すための理論的課題としては、平均場近似での転移温度付近で有効になってくると思われる振幅のゆらぎをどう扱うか、Kosterlitz-Thouless 転移の議論が使えない3次元以上の系で、位相のゆらぎによる転移をどのように扱うかといった問題があるであろう。

一方、self-consistent T-matrix 近似は弱結合近傍ではある程度正当化できると思われる。そこで self-consistent T-matrix 近似を用いて高温超伝導の擬ギャップ状態の諸物理量を調べるということも重要であろう。例えば電気抵抗や比熱、核磁気緩和率などは擬ギャップ状態では通常の振る舞いとは異なっているが、これらを引力相互作用だけで説明できるかどうかというのは非常に興味深い問題である。ただし、比熱の計算などは、自由エネルギーの温度微分が必要な為、完全に数値計算に頼っている self-consistent T-matrix 近似では難しい可能性がある。そういった点でも self-consistent T-matrix 近似以外の方法で BCS-Bose 凝縮クロスオーバーを調べる方法の開発が重要であろう。

一方、それとは別に、高温超伝導の擬ギャップ状態の理論を斥力から出発して計算するという課題もある。本論文では現象論的に引力を導入して、そこから擬ギャップ状態を調べたが、このような方法では、ギャップのドーピング依存性などの解析は不可能である。このような解析を行うためには、やはり斥力から出発し、スピン揺らぎによる引力相互作用を求め、それにより超伝導転移温度やギャップの大きさを調べる必要があるであろう。

5.3 モット絶縁体相近傍金属の理解に向けて

モット絶縁体から金属への転移は、物性理論においては数十年にわたり研究されている難問である。銅酸化物高温超伝導体や、有機超伝導体における最近の実験の進歩は、この難問にたいして多くのヒントを投げかけてくれる。例えば、核磁気緩和率、電気抵抗、ホール係数、角度分解光電子分光などの実験データは、擬ギャップやスピン揺らぎなどについて様々な情報を与えている。これを受けて理論でも、量子モンテカルロなどの数値計算や、ゲージ場の理論などの様々なアイデアが生まれ、さかんに研究されている。今後、 κ -ET 塩および高温超伝導体の理論的研究は、モット転移という物性理論の一大テーマに関してますます重要となり、多くの結果をもたらすであろう。

Chapter 6

謝辞

本研究を指導してくださった、山田 耕作教授に感謝致します。

また、研究室の藤本 聡氏、依田 俊太郎氏、小池上 繁氏、柳瀬 陽一氏らとの議論は実り多く、非常に多くの示唆を与えてくれました。ここに感謝したいと思います。

また、実験の方からは、有機の石黒 武彦先生、鹿野田 一司先生、また高温超伝導では伊土 政幸先生から多くの有用な情報を頂きました。理論では、長谷川 泰正先生、大見 哲巨先生、池田 隆介先生から多くの意見を頂きました。感謝致します。

本研究に際し、京都大学大型計算機センターおよび基礎物理学研究所のスーパーコンピュータを使用致しました。

また、この研究は文部省重点領域研究「有機伝導体の新しい電子状態」、および同「モット絶縁体近傍の異常金属相」の援助を受けました。

Bibliography

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys. B* **64** 189 (1986).
- [2] T. Ishiguro and K. Yamaji: *Organic Superconductors*(Springer-Verlag, 1990).
- [3] N. F. Mott:*Metal-Insulator Transition 2nd edition*(Taylor and Francis, 1990).
- [4] K. Oshima, T. Mori, H. Inokuchi, H. Urayama, H. Yamochi and G. Saito: *Phys. Rev. B* **38**(1988) 938.
- [5] H. Kino and H. Fukuyama: *J. Phys. Soc. Jpn* **64**(1995) 2726.
- [6] 物理学論文選集「有機超伝導体」(日本物理学会)
- [7] 鹿野田一司：固体物理 **30**(1997) 240
- [8] L. I. Buravov, A. V. Zvarykina, N. D. Kushch, V. N. Laukhin, V. A. Merzhanov, A. G. Khomenko and E. B. Yagubskii: *Sov. Phys. JETP* **68**(1989) 182.
- [9] A. Kawamoto, K. Miyagawa, Y. Nakazawa and K. Kanoda: *Phys. Rev. Lett.* **74**(1995) 3455.
- [10] S. M. De Soto, C. P. Slichter, A. M. Kini, H. H. Wang, U. Geiser and J. M. Williams: *Phys. Rev. B* **52** (1995) 10364.
- [11] K. Kanoda, K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa *Phys. Rev. B* **54**(1996) 76.
- [12] H. Mayaffre, P. Wzietek, D. Jerome, C. Lenoir and P. Batail: *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 4122.

- [13] H. Yasuoka, T. Imai and T. Shimizu, in *Strong Correlation and Superconductivity*, edited by H. Fukuyama, S. Maekawa and A.P. Malozemoff(Springer-Verlag, 1989).
- [14] M.R.Norman, H.Ding, M.Randeria, J.C.Campuzano, T.Yokoya, T.Takeuchi, T.Takahashi, T.Mochiku, K.Kadowaki, P.Guptasarma, and D.G.Hinks, *Nature* **392**(1998)157.
- [15] M.Oda, K. Hoya, R.Kubota, C.Manabe, N.Momono, T.Nakano and M.Ido, *Physica C* **281**(1997) 135.
- [16] A. J. Leggett, in *Modern Trends in the Theory of Condensed Matter*(1980).
- [17] P. Nozières and S. Schmitt-Rink: *J. Low. Temp. Phys* **59**(1985) 195.
- [18] R. Haussman: *Z. Phys. B* **91**(1993) 291.
- [19] R. Haussman: *Phys. Rev. B* **49**(1994) 12975.
- [20] R. Micnas, J. Ranninger and S. Robaszkiewics: *Rev. Mod. Phys.* **62**(1990) 113.
- [21] B. L. Gyorffy, J. B. Staunton and G. M. Stocks: *Phys. Rev. B* **44**(1991) 5190.
- [22] P. J. H. Denteneer, G. An and J. M. J. van Leeuwen: *Phys. Rev. B* **47**(1993) 6265.
- [23] S. Koikegami and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**(1998) 1114.
- [24] A. Kobayashi, A.Tsuruta, T. Matsuura and Y. Kuroda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**(1998) 2626.
- [25] V. J. Emery and S. A. Kivelson: *Nature* **374**(1995) 434.
- [26] R.Micnas, M.H.Pedersen, S.Schafroth, T.Schneider, J.J. Rodríguez-Núñez and H.Beck: *Phys. Rev. B* **52**(1995) 16223.
- [27] M. Letz and R. J. Gooding: *J. Phys.:Condens. Matter* **10**(1998) 6931.
- [28] B.Janko, J.Maly and K. Levin: *Phys. Rev. B* **56**(1997) R11407.

- [29] Q.Chen,I.Kostzin, B.Janko and K.Levin: Phys. Rev. Lett. **81**(1998) 4708.
- [30] Q.Chen,I.Kostzin, B.Janko and K.Levin: cond-mat/9807414.
- [31] J.Maly, B.Janko and K.Levin: cond-mat/9710187.
- [32] J.Maly, B.Janko and K.Levin: cond-mat/9805018.
- [33] J.R.Engelbrecht, A.Nazarenko and M.Randeria: Phys. Rev. B **57**(1998) 13406.
- [34] J.M.Singer, T.Schneider and M.H.Pedersen: Eur. Phys. J. B **2**(1998) 17.
- [35] M. Randeria, N. Trivedi, A.Moreo and R. T. Scalettar: Phys. Rev. Lett. **69**(1992) 2001.
- [36] R.Friedberg and T.D.Lee: Phys. Rev. B **40**(1989) 6745.
- [37] V.B.Geshkenbein, L.B.Ioffe and A.I.Larkin: Phys. Rev. B **55**(1997)3173.
- [38] T.Mori, A.Kobayashi, Y.Sasaki,H. Kobayashi, G. Saito and H.Inokuchi: Chem .Lett. (1984) 957.
- [39] Y.Hasegawa and H.Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. **56** (1987) 877.
- [40] Y.Hasegawa and H.Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. **56** (1987) 2619.
- [41] K.Yamada and K.Yosida: Prog. Theor. Phys. **76** (1986) 621.
- [42] S.Fujimoto: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 765,3420(E).
- [43] K. Murata, M. Ishibashi, Y. Honda, N.A.Fortune, M.Tokumoto, N.Kinoshita and H.Anzai: Solid State Commun. **76** (1990) 377.
- [44] P. Monthoux and D.J.Scalapino: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 1874.
- [45] H. Kohno and K. Yamada: Prog. Theor. Phys. **85** (1991) 13.
- [46] P. Monthoux and D. Pines: Phys. Rev. B **50**(1994) 16015.

- [47] B. Bucher, P. Steiner, J. Karpinski, E. Kaldis, P. Wacher: Phys. Rev. B **70** (1993) 2012.
- [48] P. Pieri and G.C. Strinati : cond-mat/9811166.
- [49] A. Kawamoto, K. Miyagawa and K. Kanoda: Phys. Rev. B **55** (1997)14140.
- [50] A. Sekiyama, T. Susaki, A. Fujimori, T. Sasaki, N. Toyota, T. Kondo, G. Saito, M. Tsunekawa, T. Iwasaki, T. Muro, T. Matsushita, S. Suga, H. Ishii and T. Miyahara: Phys. Rev. B **56**(1997) 9082
- [51] S. Katsumoto, S. Kobayashi, H. Urayama, H. Yamochi and G. Saito: J. Phys. Soc. Jpn. **57**(1988) 3672